



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC
TECHNOLOGY

KYSLÍKOVÝ CYKLUS PŘI PULZNÍM NABÍJENÍ OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU

OXYGEN CYCLE DURING PULSE CHARGING OF LEAD-ACID ACCUMULATOR

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

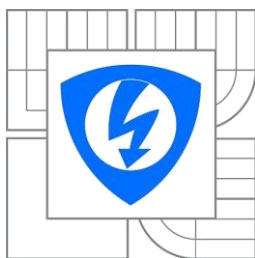
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. JIŘÍ HAVLÍČEK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. PETR KŘIVÍK, Ph.D.

BRNO 2015



**VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ**

**Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií**

Ústav elektrotechnologie

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor

Elektrotechnická výroba a management

Student: Bc. Jiří Havlíček

ID: 140417

Ročník: 2

Akademický rok: 2014/2015

NÁZEV TÉMATU:

Kyslíkový cyklus při pulzním nabíjení olověného akumulátoru

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou olověných akumulátorů a se způsoby jejich nabíjení a s problematikou tepelných dějů v olověných akumulátorech. Seznamte se s problematikou kyslíkového cyklu v olověných akumulátorech. V odborné literatuře prostudujte možnosti nabíjení olověných akumulátorů s důrazem na pulzní nabíjení. Na pracovišti elektrochemických zdrojů vytvořte sadu experimentálních elektrod, sestavte experimentální články a podrobně je experimentům s důrazem na pulzní nabíjení. U experimentálního článku se pokuste nastartovat kyslíkový cyklus. V průběhu experimentu zaznamenávejte také potenciály elektrod a změny teploty článku. Vyhodnoťte vliv pulzního nabíjení na teplotní změny článku a na intenzitu kyslíkového cyklu.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 10.2.2015

Termín odevzdání: 28.5.2015

Vedoucí práce: Ing. Petr Křivík, Ph.D.

Konzultanti diplomové práce:

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá pulzním nabíjením olověného akumulátoru, kde při jeho nabíjení dochází ke vzniku kyslíkového cyklu.

První část práce je zaměřena na možné rozdělení olověných akumulátorů a na jejich konstrukci. Dále to, na jakém principu pracuje klasický akumulátor se zaplavenými elektrodami nebo gelový a AGM akumulátor pracující v režimu tzv. kyslíkového cyklu. Práce se dále zabývá tepelnými a degradačními ději uvnitř akumulátoru a to jaký mají vliv na kapacitu či životnost. V teoretické části, jsou popsány způsoby, jakými můžeme akumulátor nabíjet a určeny jednotlivé výhody a nevýhody daných nabíjecích režimů.

Praktická část je zaměřena na výrobu experimentálního článku a jeho naformování. Experimentální článek je podroben různým režimům pulzního nabíjení. Je vyhodnocován jejich vliv na teplotu uvnitř článku, intenzitu kyslíkového cyklu a kapacitu. Dále je porovnáván jejich vliv na délku nabíjení článku i s dalšími možnými režimy nabíjení.

KLÍČOVÁ SLOVA

Pulzní nabíjení, olověný akumulátor, kyslíkový cyklus

ABSTRACT

This master's thesis applies to puls charging of lead-acid accumulator and arising oxygen cycle while charging.

First part of the thesis is focused on potential dividing of lead-acid accumulators and their construction. I also focus on principles of submerged electrodes accumulator, gel accumulator and AGM accumulator based on oxygen cycle. The next topic are thermal and degradation processes inside accumulators and their influence on capacity and lifespan. In theoretical part am I describing ways of charging and I also point out positives and negatives.

Practical part focuses on producing experimental cell and its form. Experimental cell is tested to different modes. I evaluate their influence on temperature inside the cell, intensity of oxygen cycle and capacity. I compare their influence on duration of charging cycle to another possible charging modes.

KEYWORDS

Pulse charging, lead-acid accumulator, oxygen cycle

HAVLÍČEK, J. *Kyslíkový cyklus při pulzním nabíjení olověného akumulátoru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015. 62 s. Vedoucí diplomové práce: Ing. Petr Krivík, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci na téma Kyslíkový cyklus při pulzním nabíjení olověného akumulátoru vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s vytvořením této diplomové práce neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních anebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Petru Křivíkovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

OBSAH

Seznam obrázků	8
Seznam tabulek	10
Úvod	11
1 Olověné akumulátory	12
1.1 Rozdělení olověných akumulátorů	12
1.1.1 Dělení podle způsobu použití	12
1.1.2 Dělení podle použité technologie	13
1.1.3 Dělení podle uzavření akumulátoru	14
1.1.4 Dělení podle životnosti	14
1.2 Konstrukce olověného akumulátoru	15
1.2.1 Elektrody	15
1.2.2 Separátory	16
1.2.3 Elektrolyt	17
1.2.4 Víko a nádoba akumulátoru	17
1.3 Princip činnosti olověného akumulátoru	17
1.3.1 Akumulátor se zaplavenými elektrodami	17
1.3.2 Akumulátor s kyslíkovým cyklem	19
1.4 Degradční děje	21
1.4.1 Sulfatace	22
1.4.2 Stratifikace elektrolytu	23
1.4.3 Zkraty	23
1.4.4 Předčasná ztráta kapacity (PCL)	23
2 Tepelné děje v olověných akumulátorech	25
2.1 Teplo vznikající vlivem elektrochemických reakcí	25
2.2 Jouleovo teplo	25
2.3 Teplo odváděné do okolního prostředí	26
2.3.1 Ztráty tepla sáláním	26
2.3.2 Ztráty tepla prouděním	27
2.3.3 Ztráty tepla vedením	27
2.4 Tepelný lavinový jev	27
2.5 Dopady teplotních změn	28
3 Nabíjení olověných akumulátorů	29

3.1	Nabíjení konstantním proudem.....	29
3.2	Nabíjení konstantním proudem s omezením napětím.....	30
3.3	Nabíjení konstantním výkonem	30
3.4	Pulzní nabíjení	31
4	Praktická část	33
4.1	Výroba experimentálních článků	33
4.2	Měřicí pracoviště	34
4.3	Čidlo teploty	34
4.4	Formování článků	36
4.5	Náběhové cykly	37
4.6	Experiment 1 (Pulzní režim 6_6 zaplavený stav)	39
4.7	Kondiciovací cykly	42
4.8	Experiment 2 (Pulzní režim 6_2).....	42
4.9	Experiment 3 (Pulzní režim 6_2 se záporným vybíjecím pulzem).....	44
4.10	Experiment 4 (Pulzní režim 6_6 se záporným vybíjecím pulzem).....	46
4.11	Experiment 5 (Pulzní režim 6_6).....	48
4.12	Experiment 6 (Nabíjení konstantním proudem 0,3 A)	49
4.13	Experiment 7 (Pulzní režim 6_2 nabíjení velkým proudem).....	51
4.14	Experiment 8 (Pulzní režim 6_6 nabíjení velkým proudem).....	52
4.15	Experiment 9 (Nabíjení konstantním proudem 1A)	53
4.16	Vyhodnocení experimentů	55
5	Závěr	58
	literatura	60
	Seznam symbolů, veličin a zkratk	61

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1.1: Konstrukce olověného akumulátoru [1].	15
Obr. 1.2: Nabíjení olověného článku [5].	18
Obr. 1.3: Vybíjení olověného akumulátoru [5].	19
Obr. 1.4: Akumulátor s nastartovaným kyslíkovým cyklem [5].	20
Obr. 1.5: Povrch aktivních hmot na elektrodě bez sulfatace. 550 x zvětšeno [4].	22
Obr. 1.6: Povrch aktivních hmot na elektrodě při velké sulfataci. 550 x zvětšeno [4].	22
Obr. 1.7: Předčasná ztráta kapacity akumulátoru, efekt PCL 1, PCL 2 a PCL 3 [14].	24
Obr. 2.1: Závislost teploty uvnitř článku. a) zvýšení teploty, b) tepelný lavinový jev [5].	28
Obr. 3.1: Průběh napětí na akumulátoru při nabíjení konstantním proudem [2].	29
Obr. 3.2: Nabíjení konstantním proudem s omezením napětí [2].	30
Obr. 3.3: Závislost napětí a proudu v čase při nabíjení [2].	31
Obr. 3.4: Nabíjení pulzním režimem - vlevo změna amplitudy, vpravo změna šířky pulzu [12].	32
Obr. 3.5: Závislost proudu při pulzním nabíjení se zápornými proudovými pulzy [9].	32
Obr. 4.1: Umístění experimentálních článků v nádobě.	33
Obr. 4.2: Měřicí pracoviště.	34
Obr. 4.3: Teplotní čidlo Pt100.	35
Obr. 4.4: Průběh formování experimentálního článku.	36
Obr. 4.5: Průběh formování experimentálního článku – rozdíl teplot.	37
Obr. 4.6: Průběh náběhového cyklování experimentálního článku.	38
Obr. 4.7: Průběh jednoho náběhového cyklu experimentálního článku.	38
Obr. 4.8: Průběh nabíjení článku pulzním režimem 6_6 zaplavený stav.	40
Obr. 4.9: Průběh napětí na experimentálním článku při pulzním nabíjení 6_6.	40
Obr. 4.10: Průběh kapacity článku při nabíjení pulzním režimem 6_6 zaplavený stav.	41
Obr. 4.11: Průběh nabíjení experimentálního článku v režimu kondicionování.	42
Obr. 4.12: Průběh nabíjení článku pulzním režimem 6_2.	43
Obr. 4.13: Průběh nabíjení článku pulzním režimem 6_2 s vybíjecím pulzem.	44
Obr. 4.14: Průběh napětí na článku při pulzním nabíjení 6_2 s vybíjecím pulzem.	45
Obr. 4.15: Průběh nabíjení článku pulzním režimem 6_6 s vybíjecím pulzem.	47
Obr. 4.16: Průběh napětí na článku při pulzním nabíjení 6_6 s vybíjecím pulzem.	47
Obr. 4.17: Průběh nabíjení článku pulzním režimem 6_6.	49
Obr. 4.18: Průběh nabíjení článku konstantním proudem 0,3 A.	50
Obr. 4.19: Průběh nabíjení článku pulzním režimem 6_2 nabíjení velkým proudem.	51

Obr. 4.20: Průběh nabíjení článku pulzním režimem 6_6 nabíjení velkým proudem. ...	53
Obr. 4.21: Průběh nabíjení článku konstantním proudem (1A).....	54
Obr. 4.22: Průběh kapacity článku po všechny experimenty.	57

SEZNAM TABULEK

Tab. 4.1: Naměřené kapacity článku během naběhových cyklů.....	41
Tab. 4.2: Naměřené kapacity článku během pulzního režimu 6_6.....	41
Tab. 4.3: Porovnání délky nabíjení pro jednotlivé nabíjecí režimy.....	55
Tab. 4.4: Porovnání nárůstu teploty pro jednotlivé nabíjecí režimy.....	56
Tab. 4.5: Pokles kapacity po 10 nabíjecích cyklech pro jednotlivé nabíjecí režimy.....	56

ÚVOD

Olověný akumulátor je dnes nejpoužívanějším sekundárním zdrojem. Velmi rozšířené použití se zdůvodňuje jeho přijatelnou cenou, spolehlivostí a dobrým výkonem. Používá se tedy v nejrůznějších aplikacích. Např. slouží jako zdroj energie pro automobily, motocykly a jiné stroje. Dále se používá jako záložní zdroj elektrické energie.

První kapitola se věnuje rozdělení olověných akumulátorů podle jejich použití, použité technologie, životnosti a uzavření. Následuje popis konstrukce jeho jednotlivých dílů. To na jakém principu pracuje akumulátor se zaplavenými elektrodami anebo akumulátor s kyslíkovým cyklem. Akumulátor se zaplavenými elektrodami označujeme jako klasický neboli konvekční. Akumulátory využívající kyslíkový cyklus, jsou nejčastěji ventilem řízené gelové nebo AGM akumulátory. Dále jsou popsány některé degradační děje, které mohou při jeho provozu nastat a ovlivnit tak životnost či kapacitu.

Další kapitola se věnuje tepelným dějům, které vznikají během nabíjení a vybíjení a mohou způsobit až zničení akumulátoru. Poslední teoretická kapitola je věnovaná různým režimům nabíjení. Pro nabíjení akumulátorů se běžně používá režim nabíjení konstantním proudem. Ovšem při tom je akumulátor přebíjen a dochází k jeho plynování. Tím pádem klesá účinnost nabíjení a roste teplota uvnitř akumulátoru. Pro odstranění těchto nevýhod lze použít režim pulzního nabíjení.

Jelikož badání v oblasti olověných akumulátorů pracujících v režimu kyslíkového cyklu stále není u konce, je hlavním cílem této diplomové práce vyhodnocení praktických experimentů pro různé režimy nabíjení, kde hlavní zaměření je na pulzní nabíjení, určení vlivu tohoto režimu na vlastnosti akumulátoru a velikost kyslíkového cyklu.

1 OLOVĚNÉ AKUMULÁTORY

1.1 Rozdělení olověných akumulátorů

Olověné akumulátory lze rozdělit do celé řady skupin a to podle různých kritérií. V práci uvádím jejich nejčastější dělení podle způsobu použití, použité technologie, uzavření akumulátoru a životnosti. Ovšem rozdělení může být i jiné.

1.1.1 Dělení podle způsobu použití

Olověný akumulátor bývá složen z mnoha, do série zapojených článků. Jeho konstrukce mohou být různého typu a záleží na konkrétním použití. Proto můžeme rozdělit akumulátory na startovací, trakční a staniční.

Startovací baterie

Tyto akumulátory jsou konstruovány pro spouštění různých typů spalovacích motorů (vozidel, lodí, letadel atd.) a také k napájení jejich zařízení. U těchto typů je důležitá velká měrná kapacita pro malé vybíjecí proudy a dodání jednorázově velkého množství energie pro nastartování motoru. K jeho opětovnému nabití dochází pomocí alternátoru. Jejich konstrukce je navržena tak, aby akumulátory byly schopny dodávat krátkodobě velký proud. Ovšem nejsou navrženy na opakované úplné vybití. Dochází zde ke ztrátě kapacity nebo může dojít k jeho úplnému zničení. Je tedy vhodné udržovat akumulátor v nabitém stavu [1].

Trakční baterie

Tyto akumulátory slouží především pro pohon elektrických vozidel (elektromobilů, elektrických skútrů, elektrobuses, atd.). Jsou konstruovány pro co největší životnost v provozu nabíjení / vybíjení. Můžeme je rozdělit podle velikosti pro malou a velkou trakci, nebo podle konstrukce kladných elektrod a to na mřížkové nebo trubkové elektrody. Akumulátory pro malou trakci mají kapacitu mezi 12 až 180 Ah a napětí 6 až 12 V. U akumulátorů pro velkou trakci se kapacita pohybuje mezi 110 až 1500 Ah a napětí 24, 48 nebo 80 V.

Trakční akumulátory s kladnými trubkovými elektrodami, jsou nejpoužívanější, protože dosahují více jak 1000 cyklů nabití / vybití, než jejich celková kapacita klesne na 80 %. Použití trakčních akumulátorů s mřížkovými elektrodami je levnější, než s trubkovými elektrodami, ovšem jejich životnost v cyklech nabíjení / vybíjení je nižší [1][2].

Staniční baterie

Tyto akumulátory slouží jako zdroj nouzového napájení při výpadku dodávek elektrické energie z rozvodné sítě. Největší uplatnění mají v nemocnicích, bankách, dopravě, telekomunikacích, v důležitých počítačových systémech apod. Od těchto akumulátorů je vyžadována vysoká spolehlivost a dlouhá životnost v provozu trvalého dobíjení. Staniční akumulátory se vyrábějí od relativně malých kapacit např. ups

aplikace až do kapacity 10000 Ah, které zajistí záložní napájení celého objektu. Životnost se liší podle konstrukce od 4 let až po více než 20 let u těch nejkvalitnějších [1][2].

1.1.2 Dělení podle použité technologie

Konvenční akumulátor

Jedná se o klasický akumulátor se zcela zaplavenými elektrodami. Z pohledu konstrukce se jedná o nejstarší technologii. Množství elektrolytu nesmí klesnout pod určitou mez, jinak hrozí nevratné poškození článku. Dodávány jsou buď v suchém stavu, tedy bez elektrolytu nebo s elektrolytem. K bezpečnému odvětrání nashromážděných plynů dochází pomocí speciálních zátek, nebo jsou víka akumulátoru osazena gumovým či teflonovým těsněním. Tyto zátky také zabraňují vylití elektrolytu při náklonu akumulátoru [2].

VRLA akumulátor

Zkratka VRLA značí anglické spojení „Valve Regulated Lead Acid“. Toto spojení znamená bezúdržbový ventilem řízený olovený akumulátor. Nejčastěji je složen z 3, 6, nebo 12 článků pro napětí 6 V, 12 V a 24 V. Kyslík, který vznikne u kladné elektrody, se poté smísí u záporné elektrody s vodíkem a dojde k vytvoření vody. Tímto se zaručí nevysychání elektrolytu, tím pádem bezúdržbový provoz. Mluvíme tedy o rekombinačních bateriích. Speciální ventily jsou na akumulátorech z bezpečnostních důvodů. K otevření ventilu může dojít při velkém vývinu plynů při vysokých proudech, teplotě, přebíjení apod. Hlavní výhody jsou tedy bezúdržbový provoz a produkce menšího množství plynů [3].

Gelový akumulátor

Konstrukce gelového akumulátoru je podobná akumulátoru VRLA, ale místo elektrolytu obsahuje gel. Nehrozí tedy vylití elektrolytu při naklonění nebo převrácení a akumulátor lze provozovat v libovolné poloze. Jejich výhodou je menší citlivost na vyšší provozní teploty a bezúdržbovost. Lépe snášejí hlubší vybíjení a mají nízkou hladinu samovybíjení. Baterie mohou být dlouhou dobu uskladněny, a přesto si zachovávají stejné množství kapacity [4].

AGM akumulátor

Zkratka AGM značí anglické spojení „Absorbent Glass Mat“. Konstrukce je opět podobná akumulátoru VRLA, kde kladné a záporné elektrody jsou odděleny separátorem ze skelných vláken a elektrolyt je celý vsáknut do separátoru. Tento separátor tvoří skelná vlákna dotovaná bórem. Konstrukce akumulátoru zabraňuje zkratům mezi jednotlivými mřížkami a drolení aktivní hmoty. Jejich výhodou je bezúdržbový provoz, o něco větší životnost oproti gelovým akumulátorům a velmi malé samovybíjení [3].

1.1.3 Dělení podle uzavření akumulátoru

Otevřené články

Akumulátor není uzavřen žádným víkem, z tohoto důvodu se s v praxi nepoužívají. Jejich využití je hlavně v laboratořích pro různé experimenty [5][6].

Uzavřené články

Akumulátor je opatřen víčky, kterými mohou z jednotlivých článků během provozu unikat plyny do okolí. V každém víčku je malý otvor a proto může akumulátor pracovat pouze v jedné poloze. Běžnou součástí údržby je tedy dolévání destilované vody do akumulátoru [5][6].

Ventilem řízené články

Za běžných provozních podmínek je akumulátor uzavřen a vybaven speciálním ventilem, který upustí plyny za předpokladu, že tlak v nádobě překročí předem stanovenou hodnotu. Vyrábějí se akumulátory jak se zátkami, tak i bez zátek článků. Pokud je vybaven zátkami dolévá se destilovaná voda v určitých intervalech. Pokud není vybaven zátkami, destilovaná voda se nedolévá a předpokládá se, že původní náplň elektrolytu vydrží po celou dobu životnosti baterie. Akumulátory bez zátek bývají většinou vybaveny indikátorem hustoty a množství elektrolytu. Akumulátory, ať už se zátkami, nebo bez zátek mohou pracovat v jakékoli poloze [5][6].

Hermeticky uzavřené články

Akumulátory jsou zcela uzavřené. Nelze do nich doplňovat destilovanou vodu ani nemají ventil na odpuštění plynů vzniklých při provozu. K úniku může dojít pouze při zničení. Pracovní poloha je libovolná [5][6].

1.1.4 Dělení podle životnosti

Životnost závisí na velkém množství okolností. Můžeme uvést teplotu okolí, způsob cyklování nebo způsob uložení. Vyšší teplota okolí sice zvyšuje výkon baterie, ale má za následek spíše snížení životnosti. Uložení baterie v suchém prostředí prodlouží životnost, protože zde nehrozí žádné mechanické šoky ani vibrace. Rozdělít akumulátory můžeme do 4 základních skupin [1].

3-5 let – standardní akumulátory

Akumulátory v této skupině jsou velice rozšířeny v menších bezpečnostních systémech a jim podobných aplikacích. Používají se jako zdroje záložního napájení. A jsou rozšířeny i jako zdroje v přenosných zařízeních.

5-8 let – akumulátory obecného použití

Výkonové parametry jsou stejné jako u skupiny akumulátorů s 10 letou životností.

Některé testy životnosti a bezpečnostní požadavky nedosahují takové náročnosti jako u další skupiny.

10 let – akumulátory vysokého výkonu

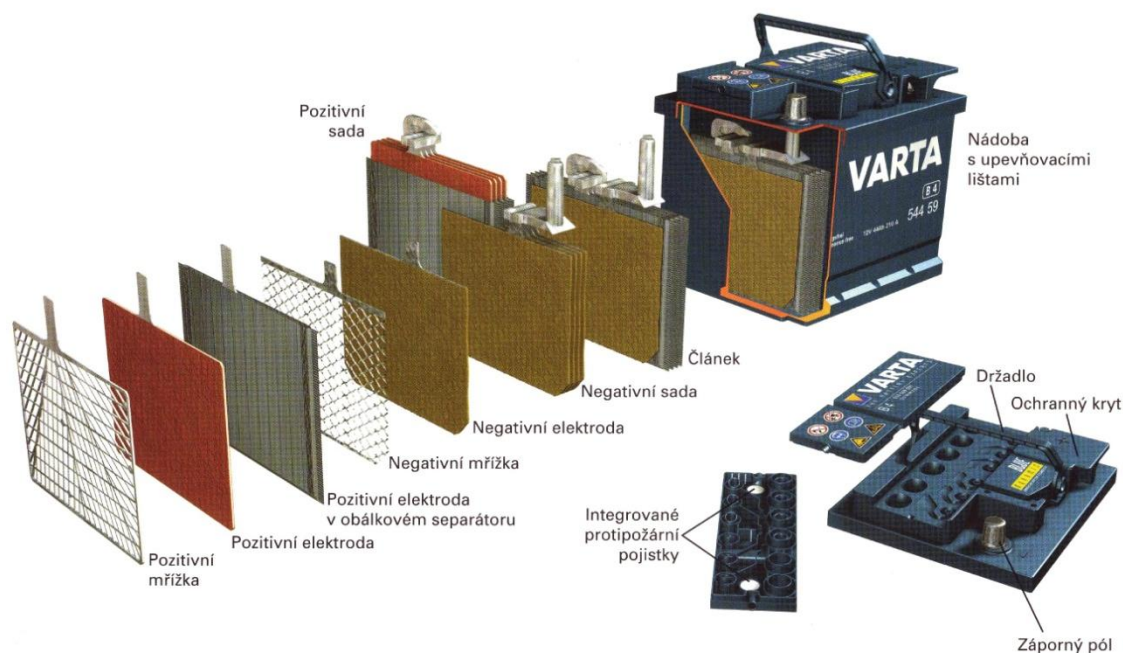
Můžeme říci, že životnost těchto akumulátorů je stejná jakou mají akumulátory z následné skupiny. Ovšem některé požadavky na bezpečnost a výkon nejsou tolik důležité.

více než 10 let – akumulátory vysoké bezpečnosti

Tato skupina akumulátorů je určena pro nasazení v nejnáročnějších podmínkách a provozech. Musí splňovat veškeré požadavky na životnost. Bezpečnost provozu musí být zajištěna za všech vzniklých okolností [7].

1.2 Konstrukce olověného akumulátoru

Mezi nejdůležitější části olověného akumulátoru patří elektrody, separátory, elektrolyt a nádoba s víkem.



Obr. 1.1: Konstrukce olověného akumulátoru [1].

1.2.1 Elektrody

Elektrody patří mezi hlavní části každého akumulátoru. Na konstrukci závisí veškeré jeho parametry. Tedy jakou má kapacitu, životnost v trvalém provozu dobíjení nebo v cyklickém provozu, a také jakým proudem může být vybíjen. Každá elektroda je složena z mřížky a aktivní hmoty, která mřížku obklopuje [5].

Z důvodu zvětšení kapacity se jednotlivé elektrody zapojují paralelně do tzv. elektrodových sad. Záporné elektrody do záporných sad a kladné elektrody do kladných

sad. Protože je počet elektrod v sadě omezený, dosáhneme zvýšení kapacity použitím elektrod s větší plochou elektrody. Při paralelním zapojení elektrod v sadě se mění její kapacita, ale napětí zůstává stejné. Při sériovém zapojení jednotlivých elektrodových sad se napětí sčítá, ale kapacita zůstává stejná [9].

Kladná elektroda

Nejpoužívanějším materiálem u kladných mřížek je slitina olova s příměsí antimonu. Dříve byl obsah antimonu kolem 5 %, ovšem docházelo k velkému samovybíjení. Proto byl podíl antimonu postupně snižován, až byl zcela nahrazen vápníkem. To vedlo ke snížení samovybíjení na pětinou hodnotu oproti použití antimonu. Mezi dalšími používanými příměsemi jsou cín a kadmium, pomocí nichž lze dosáhnout vyšší odolnosti proti korozi. Cín a kadmium tedy prodlužují životnost kladné elektrody, která je namáhána chemickými reakcemi více, než elektroda záporná. V nabitěm stavu je barva elektrody hnědá. Aktivním materiálem, který je přichycen na mřížce elektrody je PbO_2 neboli oxid olovičitý. Kladné elektrody mají nižší životnost než elektrody záporné. Proto kvalita jejich provedení má vliv na životnost celého akumulátoru [9].

Záporná elektroda

U záporných mřížek se používají stejné slitiny jako u mřížek kladných elektrod. Po nabití je barva elektrody šedá. To je dáno pokrytím elektrody slabou vrstvou olova. Oproti kladným elektrodám mají záporné elektrody vyšší životnost. Aktivním materiálem záporné elektrody je porézní (houbovitě) olovo. Pro zvýšení životnosti záporných elektrod se využívají tzv. expandéry [5].

1.2.2 Separátory

Separátory jsou určeny k tomu, aby elektricky oddělily kladné elektrody od záporných. Nejdůležitější vlastnosti jsou umožnění průchodu iontů SO_4^{2-} , malý elektrický odpor a zabránění průchodu kovů a částic aktivní hmoty z kladné elektrody na zápornou a opačně.

Papírové separátory

Neboli celulózové, mohou být impregnovány fenolformaldehydovou nebo jinou pryskyřicí. Výhody jsou nízká cena, malý elektrický odpor a snadný průchod iontů. Nevýhodou je nižší životnost [1][5].

Mikroporézní separátory

Tyto separátory se vyrábějí z pryže, z mikroporézního polyetylenu nebo také z polyvinylchloridu. Mají malou velikost pórů, což zamezuje průchodu aktivní hmoty. Výhodou je malá stlačitelnost a dlouhá životnost [1][5].

Separátory ze skelných vláken

Využití mají hlavně u ventilů řízených akumulátory. Výhodou je, že umožňují

tzv. kyslíkový cyklus. Nevýhodou těchto separátorů je, že špatně brání v expanzi záporné a kladné aktivní hmoty [1].

1.2.3 Elektrolyt

Elektrolytem rozumíme vodný roztok kyseliny sírové o hustotě $1,24 \text{ g/cm}^3$ až $1,28 \text{ g/cm}^3$. Změnou hustoty můžeme ovlivňovat životnost a kapacitu akumulátoru. Může se jednat o kapalinu, do níž jsou jednotlivé desky vloženy. Dále může být elektrolyt zahuštěn do podoby gelu nebo bývá plně nasáknut v separátorech. V akumulátorech zůstává kyselina sírová po celou dobu jejich životnosti, jelikož nedochází k jejímu odpařování. U akumulátorů se zaplavenými elektrodami se hladina elektrolytu doplňuje destilovanou vodou [5].

1.2.4 Víko a nádoba akumulátoru

Pro výrobu nádob jsou nejčastěji používanými materiály polypropyleny, PVC a pevné pryže. Nádoba musí být konstruována tak, aby snesla mechanické namáhání částí uvnitř akumulátoru a také tlak plynů, který vzniká během výroby nebo provozu [1].

Přetlak plynu uvnitř akumulátoru se reguluje pomocí speciálních zátek nebo ventilů, umístěných ve víku nádoby. Tato nádoba se ve většině případů nedá rozebrat [5].

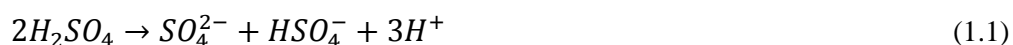
1.3 Princip činnosti olověného akumulátoru

V následujících kapitolách je popsán princip činnosti nejpoužívanějších akumulátorů.

1.3.1 Akumulátor se zaplavenými elektrodami

Základem každého olověného akumulátoru jsou dvě olověné desky, které jsou ponořeny do kyseliny sírové. V akumulátoru je kyselina sírová zředěna vodou a nachází se zde ve formě vodného roztoku. Následně jsou popsány reakce, které nastanou po zaplavení olověných desek [5].

- Kyselina sírová je postupně disociována na anionty a kationty:



- Z olověných desek se uvolňují kationty olova Pb^{2+} . Samotné desky poté získávají záporný náboj stejné velikosti.
- V těsném okolí desek dochází k reakci kationtů olova s anionty SO_4^{2-} za vzniku síranu olovnatého. Jeho tenká vrstva se vytvoří na obou deskách.

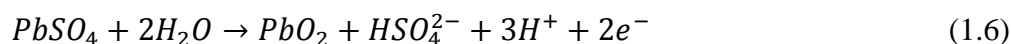
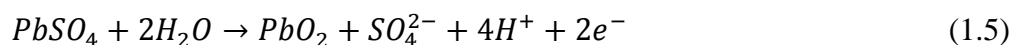


Hodnota napětí na takto vzniklém článku je nulová, je třeba jej tedy nabít. Nabíjení se provádí pomocí externího stejnosměrného zdroje napětí, které je přivedeno na obě desky článku. Na kladné elektrodě a záporné elektrodě probíhají následující reakce [5].

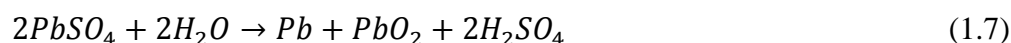
- Záporná elektroda:



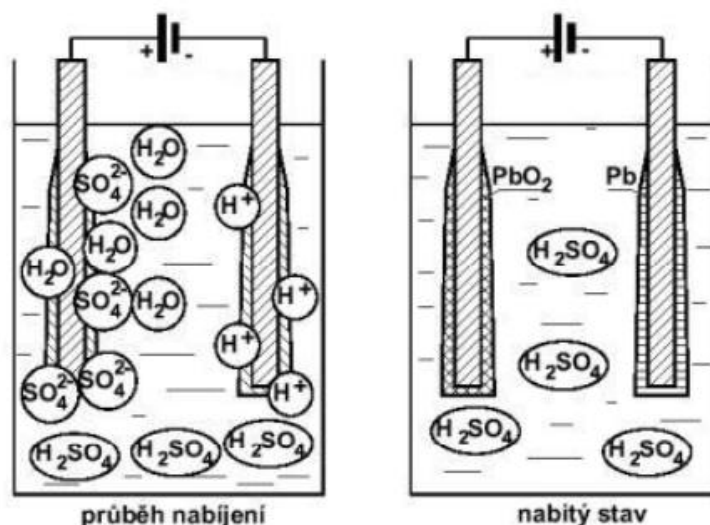
- Kladná elektroda:



- Celková nabíjecí reakce akumulátoru:



Ve vodném roztoku se při nabíjení vytvářejí další molekuly kyseliny sírové a elektrolyt houstne. Na konci nabíjení vznikne článěk, kde záporná elektroda je potažena vrstvou šedého houbovitého olova a kladná elektroda je potažena vrstvou červenohnědého oxidu olovičitého. Napětí tohoto článku je kolem 2 V. Obsah látek v elektrolytu a vyloučených na elektrodách se nezměnil, došlo pouze k přeměně elektrické energie na chemickou. Na obr. 1.2 je zobrazen stav článku během nabíjení [5].



Obr. 1.2: Nabíjení olověného článku [5].

V poslední části nabíjení akumulátoru většinou dojde k elektrolýze vody. Při tomto procesu se vylučuje plynný kyslík a vodík na elektrodách. U konvenčních akumulátorů je vylučována tato směs plynů do okolního prostředí. Je tedy nutné během nabíjení zajistit dostatečné odvětrání akumulátoru. Do těchto akumulátorů se doplňuje pouze destilovaná voda, protože do okolí uniká pouze kyslík a vodík. U hermeticky uzavřených a ventilem řízených akumulátorů odpadá problém s únikem plynů a doplňováním elektrolytu.

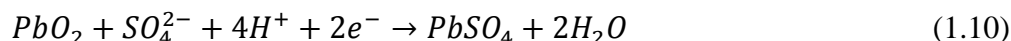
Při vybíjení akumulátoru dochází k opačným reakcím než při nabíjení akumulátoru. Hustota elektrolytu se během vybíjení snižuje. Opět se nemění ani množství látek, které jsou obsaženy v elektrolytu a vyloučeny na elektrodách. Během vybíjení dochází

k následujícím reakcím.

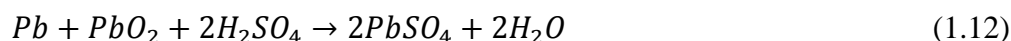
- Záporná elektroda:



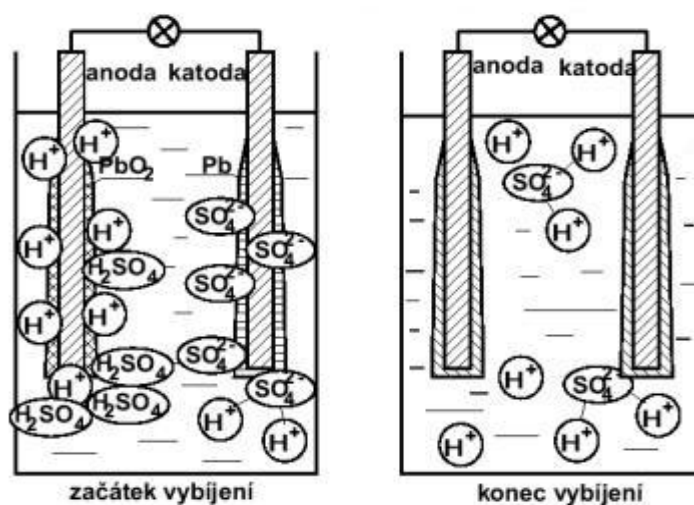
- Kladná elektroda:



- Celková vybíjecí reakce:



Na obr. 1.3 je zobrazen stav článku během vybíjení.



Obr. 1.3: Vybíjení olověného akumulátoru [5].

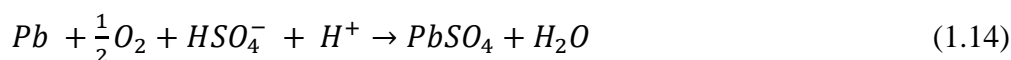
1.3.2 Akumulátor s kyslíkovým cyklem

Akumulátory s kyslíkovým cyklem pracují na stejném principu jako akumulátory se zaplavenými elektrodami. U nich, ale nedochází k úniku plynů během nabíjení akumulátoru do okolí. Vzniklý kyslík a vodík je zpět slučován na vodu. Tohoto principu je využíváno u gelových a AGM akumulátorů. Následně jsou popsány reakce, které vznikají při tzv. vnitřním kyslíkovém cyklu [5].

- Při nabíjení a přebíjení je na kladné elektrodě kyslík uvolňovaný podle:



- Skrz póry separátoru putuje kyslík k záporné elektrodě, kde dojde k přeměně na vodu podle rovnice:



- Zároveň dochází k nabíjení záporné elektrody podle rovnice:

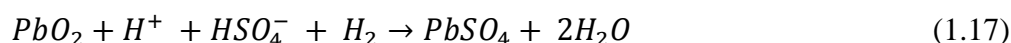


Je-li v akumulátoru nastartován vodíkový cyklus, vznikají následné reakce:

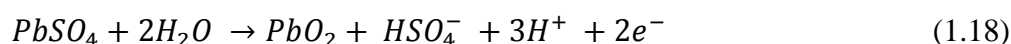
- Vznik vodíku na záporné elektrodě:



- Skrz póry separátoru putuje vodík na kladnou elektrodu, kde reaguje podle:

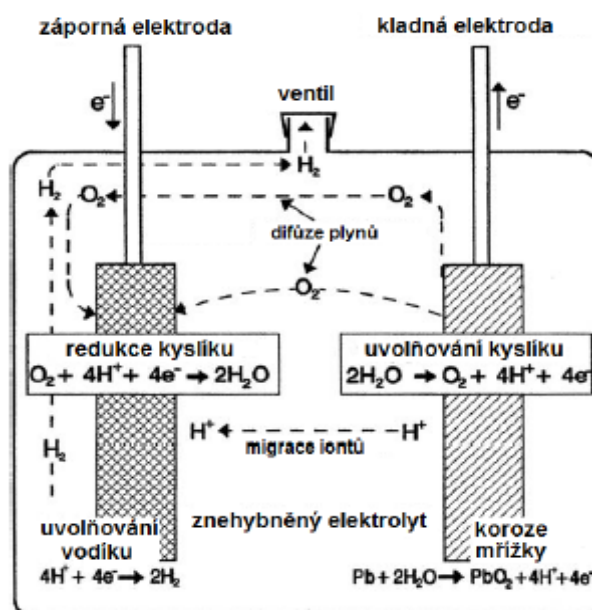


- Zároveň dochází k nabíjení kladné elektrody podle rovnice:



Při nabíjení akumulátoru a nastartování kyslíkového cyklu je suma reakcí (1.13), (1.14) a (1.15) nulová. To samé platí pro nastartovaný vodíkový cyklus, kde suma reakcí (1.16), (1.17) a (1.18) je také nulová. Veškerá energie dodávána do akumulátoru se při kyslíkovém nebo vodíkovém cyklu přeměňuje v teplo [11].

Na obr. 1.4 jsou zobrazeny děje v akumulátoru s nastartovaným kyslíkovým cyklem.



Obr. 1.4: Akumulátor s nastartovaným kyslíkovým cyklem [5].

U ventilem řízených akumulátorů se používají dvě možná řešení pro přemísťování plynů mezi zápornou a kladnou elektrodou. Prvním řešením je transformování elektrolytu do podoby gelu. Tohoto řešení se využívá u gelových akumulátorů. Dalším řešením je požití separátoru ze skelných vláken, v němž je nasáklý elektrolyt. Tohoto řešení se využívá u AGM akumulátorů. U gelových akumulátorů procházejí plyny skrz prasklinky v gelu a u AGM akumulátorů procházejí plyny pomocí kanálků v separátoru nezaplaveného elektrolytem. Ventilem řízené akumulátory mají pro snížení odparu vody, mřížky složené z olova dotovaného vápníkem, který se podílí na snížení plynování. Oproti akumulátorům se zaplavenými elektrodami. Konstrukce mřížek je dále upravena tak, aby zde vznikající plyny mohli účinně rekombinovat [1][4].

Z počátku je separátor, u ventilem řízených akumulátoru, plně zaplaven elektrolytem a nemůže v něm kyslíkový cyklus probíhat. Akumulátor se chová jako zaplavený typ. Ke konci nabíjení dochází k uvolňování kyslíku na kladné elektrodě a následně k uvolňování vodíku na záporné elektrodě. Při přetlaku mohou být pomocí ventilů plyny upuštěny. Díky úbytku vody a vysychání gelu, v něm vznikají prasklinky (u gelového akumulátoru) u AGM akumulátoru poklesem elektrolytu v separátoru je umožněno přemísťování kyslíku od kladné elektrody k záporné elektrodě, kde je redukován na vodu. Množství plynu, které se uvolňuje z akumulátoru, poté rychle klesá [1].

Při nabíjení se malá část dodávané energie do akumulátoru spotřebuje na kyslíkovou rekombinaci. Tato energie se nepřemění na chemickou, ale spíše na teplo. Je-li nastartovaný kyslíkový cyklus příliš prudký, dochází k uvolnění velkého množství tepla. Nabíjení záporné elektrody poté probíhá obtížněji a dochází k její postupné sulfataci. Správně probíhající kyslíkový cyklus ovlivňuje použitý separátor (AGM typ) a způsob jakým akumulátor nabíjíme [1].

U akumulátorů s vnitřním kyslíkovým cyklem dochází k selhání z poněkud jiných příčin, než je tomu u akumulátorů se zaplavenými elektrodami. U akumulátorů v zaplaveném stavu, se nejčastěji objevuje selhání způsobené korozi kladné mřížky a opadávání aktivní hmoty kladné elektrody. Tyto degradační děje lze poměrně snadno odstranit pomocí konstrukčních materiálových změn, nebo změnou režimu nabíjení. V následující kapitole jsou popsány další degradační mechanismy, které nastávají v olověných akumulátorech. U akumulátorů s vnitřním kyslíkovým cyklem se nejvíce projevuje selhání díky předčasné ztrátě kapacity tzv. PCL efekt. Ten je podrobněji popsán v kapitole 1.4.4 [1].

1.4 Degradací děje

Degradací děje, které způsobují stárnutí akumulátoru, spolu často souvisejí. Lze zmínit například kladnou elektrodu, kde dochází ke korozi její mřížky. To vede ke zvýšení vnitřního odporu a nemožnosti nabíjení, což způsobuje sulfataci. Záleží tedy, jakým způsobem je akumulátor používán, protože pro každý způsob používání jsou degradační děje charakteristické [12].

Musíme tak olověný akumulátor optimalizovat, aby při různých způsobech používání docházelo k co nejmenším degradačním dějům. Optimalizací dosáhneme velkého zlepšení. Např. akumulátor může vydržet velké množství nabíjecích/vybíjecích cyklů, nebo dosáhnout velké kapacity [12].

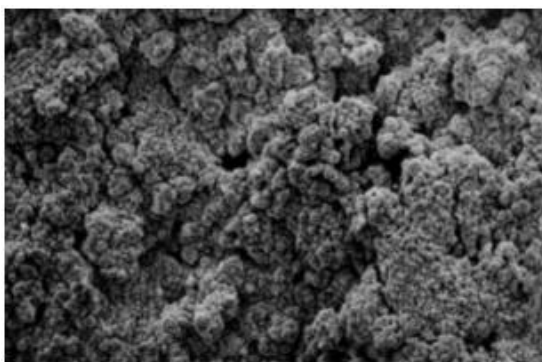
V každém olověném akumulátoru probíhají degradační děje a to různou rychlostí.

Degradační děj, který má na selhání akumulátoru největší vliv, je považován za příčinu selhání akumulátoru.

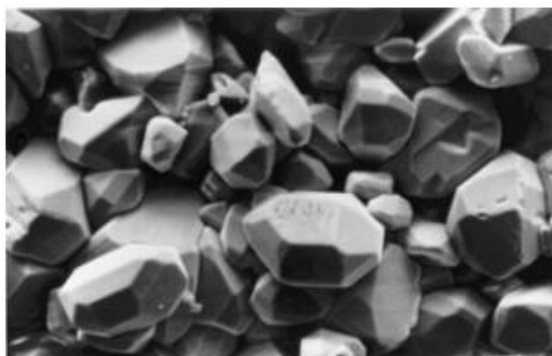
1.4.1 Sulfatace

Pokud skladujeme olověný akumulátor ve vybitém stavu, nebo není-li dostatečně nabíjen, dochází u něj k degradačnímu procesu, nazývaném sulfatace elektrod. Nejvíce ohrožené sulfatací jsou záporné elektrody. Její vznik spočívá v postupné přeměně jemnozrnného síranu olovnatého na krystalický síran olovnatý, který na elektrodě vytvoří tvrdou izolační vrstvu. Takto zasulfátované elektrody způsobují, že se akumulátor obtížně nabíjí, protože místo redukce síranu olovnatého na záporné elektrodě dochází k vývinu vodíku na této elektrodě [7].

Zabránit sulfataci lze pravidelným nabíjením akumulátoru. Obnovit kapacitu akumulátoru se zasulfátovanými elektrodami lze dolitím zředěné kyseliny sírové nebo dolitím destilované vody a nabíjením malými proudy. Na deskách akumulátoru vždy zůstane určité množství krystalů síranu olovičitého, který v průběhu času vytvoří tvrdou krystalickou strukturu, tak jak vidíme na obr. 1.6, naopak na obr. 1.5 vidíme pohled na elektrodu bez sulfatace [7].



Obr. 1.5: Povrch aktivních hmot na elektrodě bez sulfatace. 550 x zvětšeno [4].



Obr. 1.6: Povrch aktivních hmot na elektrodě při velké sulfataci. 550 x zvětšeno [4].

Vznik sulfatace závisí na mnoha faktorech:

- délka vybití akumulátoru po stavu použití
- hloubka vybití
- teplota akumulátoru při nečinnosti

Následky sulfatace:

Pokles kapacity – krystaly síranu olovnatého jsou nepoužitelným materiálem. To znamená méně aktivní hmoty na deskách akumulátoru, což vyžaduje jeho častější nabíjení.

Zmenšení nabíjecího/vybíjecího proudu – krystaly síranu olovnatého vytváří na elektrodách izolační vrstvu. Čím více narůstá tloušťka této izolační vrstvy, tím méně maximálního proudu lze z akumulátoru odebírat. Pokud je sulfatace výrazná, může být hodnota odebíraného proudu výrazně snížena oproti hodnotě výrobní.

Tvoření kalu – síran olovnatý je poměrně měkký materiál, který opadáva z elektrod snadněji než aktivní hmota. Takto nahromaděný materiál vytváří kal na spod nádoby [13].

Omezení sulfatace:

- snaha udržet baterii v nabitém stavu
- nabíjení speciálními zdroji
- provoz akumulátoru při co nejnižší možné teplotě

1.4.2 Stratifikace elektrolytu

Během nabíjení vzniká na obou elektrodách koncentrovaná kyselina sírová a dostává se do elektrolytu. Hustota kyseliny sírové se pohybuje kolem $1,835 \text{ g.cm}^{-3}$, voda má hustotu 1 g.cm^{-3} a elektrolyt nabitého akumulátoru má hustotu $1,280 \text{ g.cm}^{-3}$. Kyselina sírová, která se tvoří na elektrodách, postupuje ke dnu nádoby, kde dochází k jejímu nahromadění. Tento proces probíhá ovšem velmi pomalu. Následkem toho je, že se nachází v horní části akumulátoru méně kyseliny sírové. Méně kyseliny v horní části akumulátoru způsobuje vznik potenciálu mezi jednotlivými částmi elektrody. V konečném důsledku je horní část elektrody víc nabitá než elektroda ve spodní části akumulátoru. Díky stratifikaci se nemusí podařit akumulátor dostatečně nabít. To následně vede k částečné sulfataci elektrody. Stratifikace je více výrazná až od délky elektrod nad 25 cm [12].

1.4.3 Zkrat

Během činnosti oloveného akumulátoru se mohou mezi kladnou a zápornou elektrodou vytvořit olovené můstky, které vedou k samovybíjení až následnému zkratu. Další příčinou zkratů může být nahromadění velkého množství kalu, zdeformování elektrod, oxid olovičitý, jehož částice se dostanou k záporné elektrodě a další jevy [7].

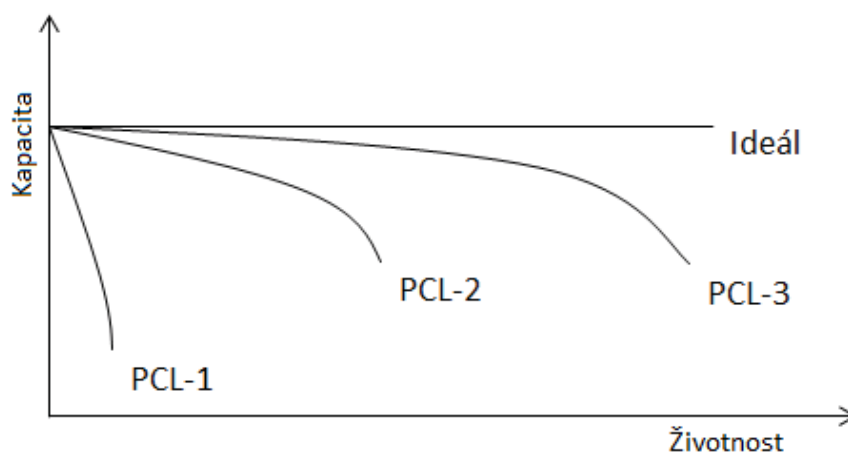
1.4.4 Předčasná ztráta kapacity (PCL)

Olovený akumulátor a jeho vlastnosti jsou těsně spjaty s použitými materiály, ze kterých se skládá. Obvykle zlepšením jedné vlastnosti dojde ke zhoršení jiné vlastnosti. Dochází tedy ke zlepšování oloveného akumulátoru, ovšem je třeba řešit nové problémy. O efektu předčasné ztráty kapacity se hovoří v případě, pokud jedna úprava způsobí výrazné snížení životnosti akumulátoru oproti současnému stavu. Nyní lze rozlišovat tři druhy PCL, které se nejvíce projevují u bezúdržbových akumulátorů. Na obr. 1.7 vidíme přibližný vliv jednotlivých druhů PCL na životnost oloveného akumulátoru [12].

PCL – 1 je efekt způsobený pasivační vrstvou vytvořenou na rozhraní kladné aktivní hmoty a mřížky. Synonymem PCL – 1 je vytváření bariérové vrstvy. Z obr. 1.7 vyplývá, že k poklesu kapacity při efektu PCL – 1 dochází již po několika cyklech. Dnes je již tento problém překonán a to díky novým slitinám Pb-Ca-Sn [14].

PLC – 2 je efekt způsobený postupnou degradací aktivní kladné hmoty. Dochází zde k izolování oxidu olovičitého a následné nevratné sulfataci, která zamezí opětovnému nabíjení. K poklesu kapacity zde dochází po desítkách cyklů, viz obr. 1.7. Na odstranění efektu PCL – 2 má největší vliv použití separátoru s nižší pružností a hlavně zvýšení přtlaku na aktivní hmotu. Tímto přtlakem na elektrodový systém dochází ke stabilizování struktury kladné elektrody a efekt PLC – 2 je snížen na minimum [14].

PLC – 3 je efekt způsobený nedostatečným nabíjením záporné elektrody a následné nevratné sulfataci. Tento efekt se objevil po tom, co byl překonán efekt PCL – 2 a životnost akumulátoru stoupla na několik set cyklů [14].



Obr. 1.7: Předčasná ztráta kapacity akumulátoru, efekt PCL 1, PCL 2 a PCL 3 [14].

Možnými příčinami PCL – 3 jsou:

- zmenšování povrchu elektrod, které může být způsobeno ztrátou organických expandérů, pro jejichž molekuly je kyslík (při kyslíkovém cyklu se dostává na zápornou elektrodu) destruktivní
- stratifikace elektrolytu, která může být ovlivněna použitím AGM separátoru
- snížení potenciálu záporné elektrody, kvůli kyslíkovému cyklu
- vývoj vodíku způsobený nečistotami
- neúčinné nabíjení zapříčiněné selektivním vybitím elektrody

Řešením odstranění PCL – 3 efektu může být přidání příměsí do záporné aktivní hmoty, kde tyto příměsí zpomalují sulfataci záporné elektrody [12].

2 TEPELNÉ DĚJE V OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORECH

Každá změna teploty uvnitř akumulátoru mění rychlost jednotlivých chemických reakcí. Tyto změny mohou být ovlivněny, jak konstrukcí, tak i způsobem použití akumulátoru. Zvýšení teploty např. o 10 stupňů Celsia může zvýšit rychlost těchto chemických reakcí až čtyřnásobně. Už mírná změna teploty má vliv na kapacitu a životnost akumulátoru. Při zvýšení teploty o 10 stupňů Celsia se zkracuje životnost olověného akumulátoru o polovinu. Dále může docházet při zvýšení teploty k samovybíjení nebo ke změnám aktivních hmot, které může vést až k poškození akumulátoru [10].

Během provozu dochází u každého olověného akumulátoru k teplotním změnám. Nejvíce teplotních změn nastává při jeho nabíjení a vybíjení. V následujících kapitolách jsou popsány tepla, která přispívají k teplotním změnám. Jde především o teplo vznikající vlivem elektrochemických reakcí, Jouleovo teplo (vzniká vlivem ohmických a polarizačních ztrát) a teplo odváděné do okolního prostředí [11].

Pro celkové určení teplotních změn je třeba počítat se všemi jednotlivými druhy tepel, dle následujícího vztahu:

$$Q = Q_R + Q_J + Q_Z (J), \quad (2.1)$$

kde: Q_R – je teplo vznikající vlivem elektrochemických reakcí (J),

Q_J – je Jouleovo teplo (J),

Q_Z – je teplo odváděné do okolního prostředí (J).

2.1 Teplo vznikající vlivem elektrochemických reakcí

Teplo vznikající vlivem elektrochemických reakcí lze spočítat dle vztahu [3]:

$$Q_R = -\frac{T\Delta S}{nF} \cdot I \cdot t = -U_R \cdot I \cdot t (J) \quad (2.2)$$

kde: T – teplota (K),

ΔS – změna entropie reakce ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$),

n – počet elektronů vyměněných během reakce (-),

F – Faradayova konstanta ($F = 96485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$),

I – vybíjecí/nabíjecí proud (A),

t – vybíjecí/nabíjecí čas (s)

U_R – reverzibilní napětí reakce (V).

2.2 Jouleovo teplo

Toto teplo nejvíce přispívá k oteplování akumulátoru. Při vybíjení nebo v začátcích nabíjení dochází k uvolňování pouze malého množství Jouleova tepla. Na konci

nabíjecího cyklu, kdy dochází k plynování akumulátoru, narůstá významně i Jouleovo teplo. K největšímu nárůstu Jouleova tepla dochází, pokud je nastartován kyslíkový, případně vodíkový cyklus [11].

Jouleovo teplo lze vypočítat jako součet tepel, která se uvolňují vlivem ohmického a polarizačního odporu dle rovnice:

$$Q_J = R_V \cdot I^2 \cdot t + I \cdot (\eta_+ + \eta_-) \cdot t \text{ (j)}, \quad (2.3)$$

kde: R_V – vnitřní odpor článku (V),
 I – proud (A),
 t – čas (s),
 η_+ a η_- – polarizace kladné a záporné elektrody (V).

Pro polarizace platí vztahy:

$$\eta_+ = U_+ - U_+^0 \text{ (V)}, \quad (2.4)$$

$$\eta_- = U_- - U_-^0 \text{ (V)}, \quad (2.5)$$

kde: U_+ a U_- - aktuální potenciál kladné a záporné elektrody (V),
 U_+^0 a U_-^0 - rovnovážný potenciál kladné a záporné elektrody (V).

2.3 Teplo odváděné do okolního prostředí

Za tyto ztráty tepla lze považovat odvod tepla z akumulátoru do vnějšího prostředí. Teplo se do vnějšího prostředí dostává následujícími možnostmi:

- sáláním (radiací)
- prouděním (konvekci)
- vedením (kondukcí)

U olověných akumulátorů se zaplavenými elektrodami probíhá největší ochlazování vedením tepla přes nádobu, která má kontakt s elektrolytem. Víko je od elektrolytu odděleno vzduchovou mezerou, proto přes něj nedochází k ochlazování v takové míře. V hermeticky uzavřeném akumulátoru je jen nezbytně nutné množství elektrolytu, proto nemá elektrolyt kontakt s nádobou a ztráty tepla jsou dány převážně jen radiací a kontaktem aktivních hmot s nádobou [5].

2.3.1 Ztráty tepla sáláním

Tyto ztráty lze vypočítat podle následujícího vzorce [5]:

$$Q_{ZR} = S \cdot \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T^4 - T_0^4) \cdot t \text{ (j)}, \quad (2.6)$$

kde: S – plocha emitující záření (m^2),
 σ – Stefan-Boltzmanova konstanta ($5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$),
 ε – emisní poměr (PVC – 0,95; voda – 0,96; PbO_2 – 0,43; Pb – 0,07),
 T – aktuální teplota článku (K),
 t – čas (s).

2.3.2 Ztráty tepla prouděním

Jedním z možných druhů chlazení olovených akumulátorů je volné proudění vzduchu nad hladinou elektrolytu. To platí pro otevřené akumulátory zaplavené konstrukce. Díky malým rozdílům teplot v článku a v okolí lze stanovit ztráty tepla prouděním přibližně na 2 až 4 $\text{W} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K}^{-1}$. Pro uzavřené akumulátory nemá smysl o tomto druhu ztrát tepla uvažovat [5].

2.3.3 Ztráty tepla vedením

Ztráty tepla vedením neboli kondukcí lze vypočítat podle následujícího vzorce [5]:

$$Q_{ZV} = S \cdot \lambda \cdot \frac{\Delta T}{d} \cdot t \text{ (J)}, \quad (2.7)$$

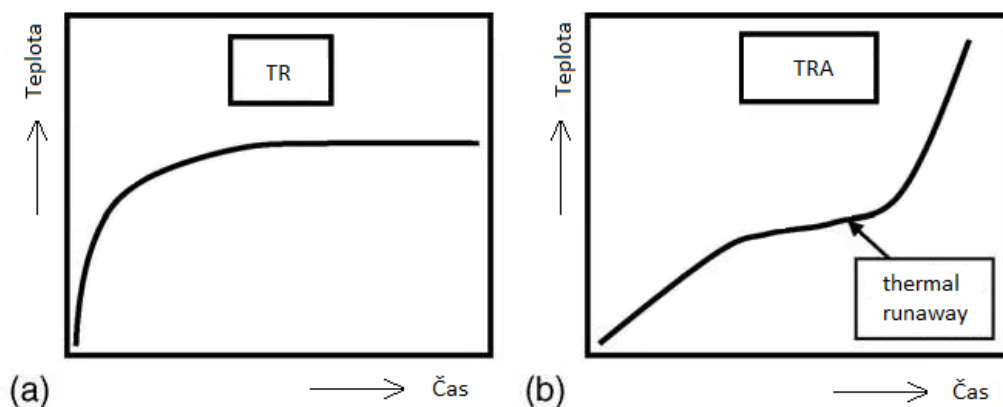
kde: S – plocha, přes kterou se ztrácí teplo vedením (m^2),
 λ – měrná tepelná vodivost materiálu ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),
 ΔT – rozdíl teploty v článku a okolí (K),
 d – tloušťka materiálu (m),
 t – čas (s).

2.4 Tepelný lavinový jev

Tepelný lavinový jev označovaný jako „thermal runaway“, popisuje stav, kdy poměr tepla uvnitř akumulátoru přesáhne jeho tepelnou kapacitu. Pracovní teplota akumulátoru závisí na teplotě v okolí a na teple, které vyprodukuje akumulátor během svého provozu. Tepelný lavinový jev může vzniknout především při nabíjení konstantním proudem bez omezení napětí, kdy ke konci nabíjení dochází k velkému plynování. Tím dochází k úbytku elektrolytu. Méně elektrolytu vede ke zmenšení aktivní plochy obou elektrod, na kterých probíhají chemické reakce. Toto snížení vede k navýšení vnitřního odporu článku při nabíjení a následnému vývinu Jouleova tepla. Teplota uvnitř článku dále stoupá se zvyšujícím se vnitřním odporem a může vést až k destrukci celého akumulátoru. Jouleovo teplo uvolňované při nabíjení, je tedy hlavní příčinou tepelného lavinového jevu. Na obr. 2.1 a) je znázorněno zvyšování teploty (TR) během nabíjení a ustálení na určité teplotě. Na obr. 2.1 b) je znázorněn tepelný lavinový jev (TRA) [5].

U akumulátorů se zaplavenými elektrodami nemůže téměř tepelný lavinový jev nastat, protože tyto akumulátory mají velké množství elektrolytu a ten dobře odvádí teplo z vnitřku článku do okolí. Stejně množství elektrolytu jako akumulátory klasické

konstrukce mají i gelové akumulátory a proto u nich také téměř nemůže k tepelnému lavinovému jevu dojít. Poněkud jiná situace je u AGM akumulátorů, ty obsahují pouze elektrolyt nasáknutý v separátoru. A tak při nastartovaném kyslíkovém cyklu dochází k vývinu velkého množství tepla uvnitř článku. Z tohoto důvodu může u AGM akumulátorů, které jsou používány v náročných podmínkách např. vyšší teploty, slabé větrání dojít ke vzniku tepelného lavinového jevu a tedy ke zničení akumulátoru [5].



Obr. 2.1: Závislost teploty uvnitř článku. a) zvýšení teploty, b) tepelný lavinový jev [5].

2.5 Dopady teplotních změn

Vysoká teplota není pro akumulátor vhodná a může dojít k následujícím degradacím [5]:

- koroze mřížky kladné elektrody
- urychlení sulfatace elektrod
- zvětšení vnitřního odporu článku
- snížení množství elektrolytu a úniku plynů z akumulátoru
- zničení akumulátorové nádoby při tepelném lavinovém jevu
- explozi akumulátoru, kvůli tlaku plynů
- nevratné chemické reakce vedoucí ke snížení kapacity
- mechanické poničení článků a následnému zkratu

3 NABÍJENÍ OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ

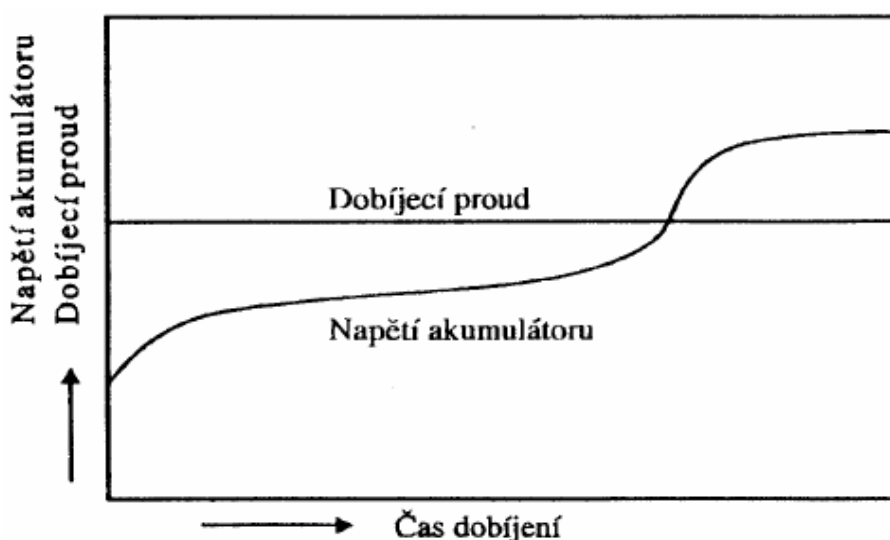
Způsob nabíjení je důležitý pro dlouhou životnost a bezproblémový provoz olověného akumulátoru. Špatně zvolený nabíjecí režim může způsobit zkrácení životnosti akumulátoru nebo může dojít k úplnému zničení akumulátoru. Například pokud budeme akumulátor přebíjet zvýšeným nabíjecím napětím, dojde k rozkladu vody v elektrolytu, což vede k velkému tlaku vznikajících plynů a může dojít až k zničení akumulátoru. V praxi existuje několik nabíjecích režimů, které můžeme využít pro nabíjení akumulátorů. Uvedeme si základní nabíjecí režimy [2].

3.1 Nabíjení konstantním proudem

Pro nabíjení se příliš nevyužívá, protože při překročení plynovacího napětí (2,45V) dochází k bouřlivému vývoji plynů. Tohoto režimu nabíjení se využívá pro odstranění efektu samovybíjení a to tak, že akumulátor nabíjíme velmi malým proudem. Výhodou může být lehký výpočet dodaného náboje do akumulátoru [12].

Nejčastěji je tento režim používán tam, kde známe hloubku vybití z předešlého vybíjecího cyklu. Dá se tak relativně přesně určit doba nabíjení. Ovšem je třeba zajistit stabilní zdroj konstantního proudu a také sledovat nabíjecí napětí, aby nedocházelo k přebíjení akumulátoru. Výhoda nabíjení konstantním proudem je relativně rychlá doba nabíjení [7].

Na obr. 3.1 je zobrazen průběh dobíjecího proudu a napětí akumulátoru při nabíjení. Růst napětí na akumulátoru při nabíjení je závislý na typu akumulátoru, teplotě, stáří a velikosti nabíjecího proudu [2].



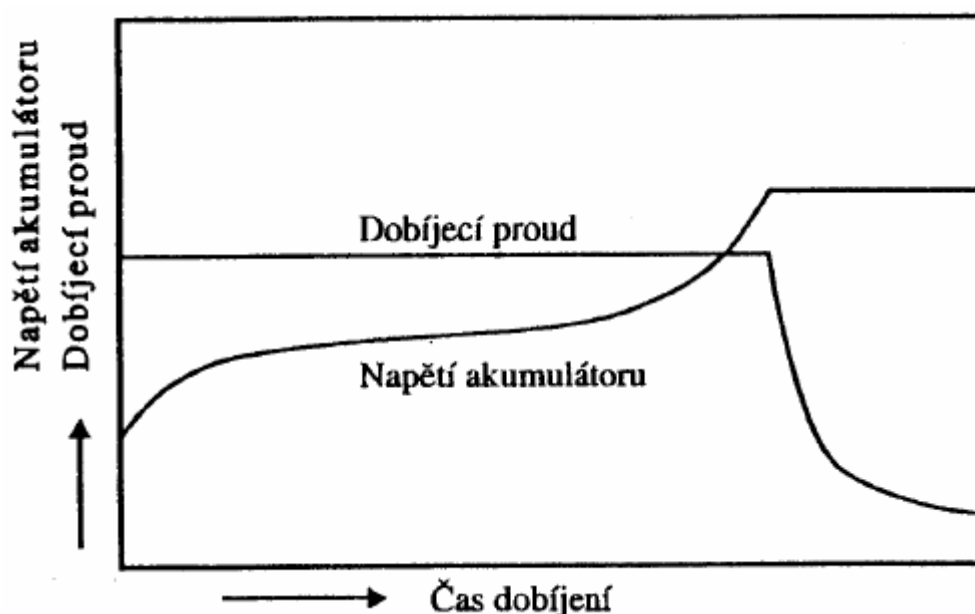
Obr. 3.1: Průběh napětí na akumulátoru při nabíjení konstantním proudem [2].

3.2 Nabíjení konstantním proudem s omezením napětí

U tohoto režimu nabíjení je důležité udržet maximální nabíjecí napětí na konstantní hodnotě, zatímco hodnota nabíjecího proudu klesá. V praxi se nastavuje velikost napětí na hodnotu blízkou plynovacímu napětí, které bývá mezi 2,35 V až 2,45 V [12].

Nabíjení konstantním proudem s napěťovým omezením je nejlepší pro bezúdržbové akumulátory. Když připojíme nabíječku k akumulátoru, dojde k nabíjení velkým proudem, proto musí být proud konstrukčně omezen, aby nedošlo k poškození vybitého akumulátoru. Během nabíjení roste napětí na akumulátoru a klesá nabíjecí proud. Akumulátory mohou být nabíjeny i trvale. Toto využití je hlavně u zálohovacích zdrojů napětí [2].

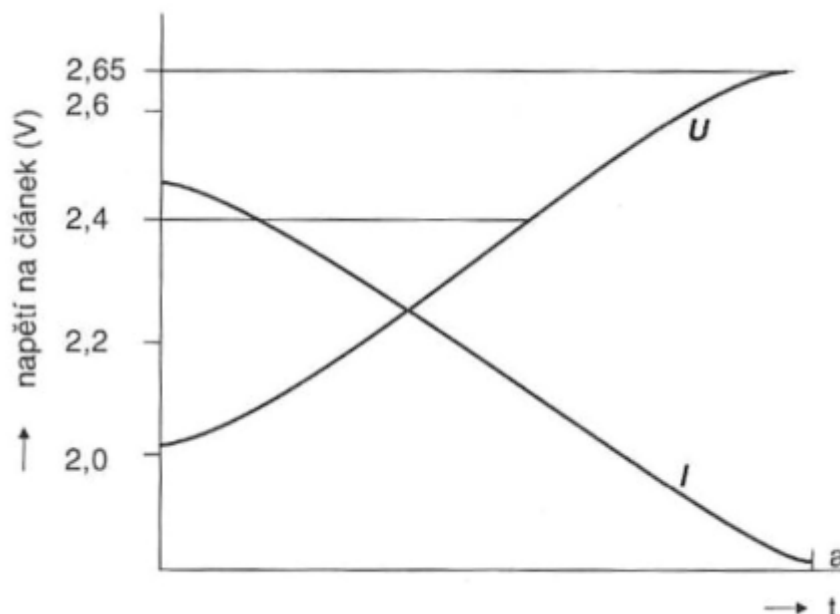
Nevýhoda nabíjení konstantním proudem s napěťovým omezením je relativně dlouhá doba nabíjení a to, že ke konci nabíjení protéká akumulátorem minimální proud. Nevýhoda je v nutnosti použít výkonné usměrňovače, které jsou na konci minimálně využity. Na obr. 3.2 je zobrazen průběh omezeného dobíjecího proudu a napětí na článku [2].



Obr. 3.2: Nabíjení konstantním proudem s omezením napětí [2].

3.3 Nabíjení konstantním výkonem

U tohoto režimu nabíjení se jedná o to, že nabíjecí proud klesá v závislosti na vzrůstajícím napětí akumulátoru. Na obr. 3.3 lze vidět závislost nabíjecího proudu a napětí na článku v závislosti na čase v režimu nabíjení konstantním výkonem. Pomocí poměru mezi hodnotou počátečního a konečného nabíjecího proudu se určí strmost nabíječe. Pro olověné akumulátory platí, že počáteční nabíjecí proud je 0,2 A a koncový nabíjecí proud je 0,05 A. To znamená strmost usměrňovače 4 ku 1. Tyto usměrňovače se používají díky své jednoduché konstrukci a nízké ceně pro nabíjení trakčních a startovacích akumulátorů. Nevýhoda těchto usměrňovačů je závislost nabíjecího proudu na kolísání napětí sítě, proto se doba nabíjení akumulátoru mění [2].



Obr. 3.3: Závislost napětí a proudu v čase při nabíjení [2].

Výhoda nabíjení konstantním výkonem je v rychlosti nabíjení. Ovšem pro každý druh akumulátoru je potřeba různá strmost charakteristiky pro optimální nabíjení. Proto se tyto nabíječe jen obtížně dají vyrobit jako univerzální. Pro odstranění nedostatků se využívá kombinovaných nabíjecích technik. Velké množství nabíječů používá větší proudy na počátku a menší proudy na konci nabíjení [2].

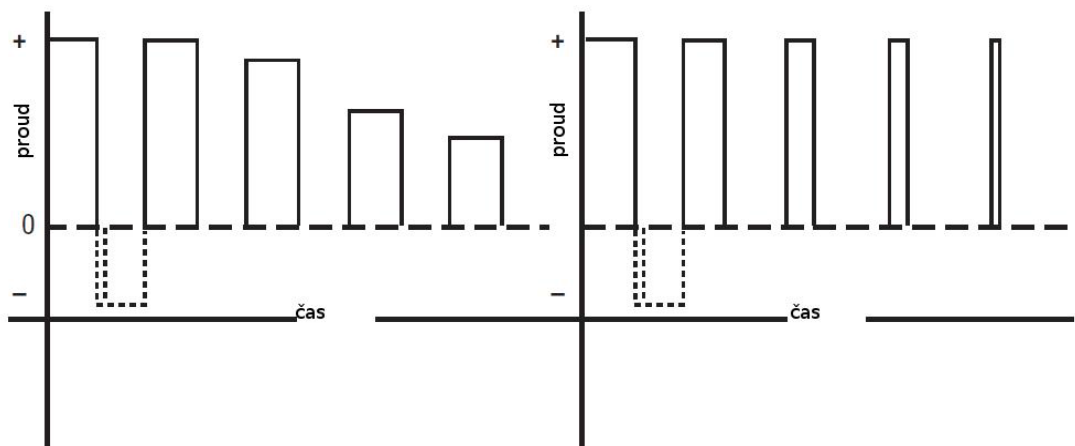
3.4 Pulzní nabíjení

V oblasti nabíjení existuje snaha tento proces co nejvíce urychlit. Velmi rychlé nabíjení sebou nese i různé komplikace, např. snížení kapacity nebo zkrácení životnosti akumulátoru. Pro zachování zmíněných parametrů je nutné udržet vnitřní odpor akumulátoru co nejmenší. Při velkém vnitřním odporu by došlo k přeměně velké části dodané energie na teplo a vyvolat tak další degradační mechanismy [12].

Pulzní nabíjení se používá pro zrychlení nabíjení akumulátoru, kde se využívá nabíjení pulzním proudem. Nejčastěji se nabíjecí cyklus skládá z kladných pulzů a stavem čekání. Tento cyklus se neustále opakuje až do plného nabití akumulátoru [9].

Během pulzního nabíjení se může změnit frekvence, výška a také šířka nabíjecího pulzu a to tak, aby nedošlo k přehřívání akumulátoru. Proto jsou v této oblasti vyvíjeny různé algoritmy pulzního nabíjení. Na obr. 3.4 jsou zobrazeny pulzy, které mění amplitudu nebo šířku pulzu [12].

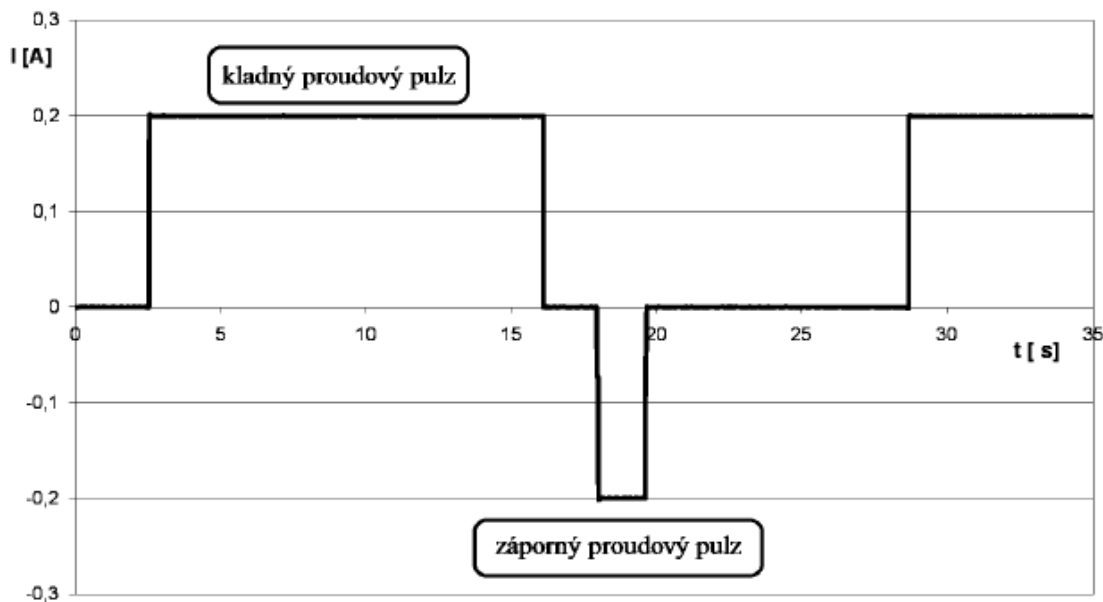
Pulzní nabíjení brání přehřívání akumulátoru a to tak, že pomocí jeho teploty mění pulzní proud a přenastavuje dobu čekání mezi jednotlivými pulzy. To má kladný vliv na životnost baterie. Hlavní výhodou pulzního nabíjení je tedy zkrácení nabíjecího času a též snížení plynování, díky menší velikosti náboje předávaného během pulzu [2].



Obr. 3.4: Nabíjení pulzním režimem - vlevo změna amplitudy, vpravo změna šířky pulzu [12].

Pulzní nabíjení se zápornými proudovými pulzy

U tohoto režimu pulzního nabíjení se využívá krátkého vybíjecího pulzu v intervalu stání po nabíjení k depolarizaci článku. Též se v některých literaturách uvádí jako depolarizační pulz. Na obr. 3.5 je zobrazena závislost proudu při pulzním nabíjení se zápornými proudovými pulzy. Nabíjecí cyklus tohoto režimu se skládá z kladných proudových pulzů, záporných proudových pulzů a doby stání po kladném a záporném proudovém pulzu [9].



Obr. 3.5: Závislost proudu při pulzním nabíjení se zápornými proudovými pulzy [9].

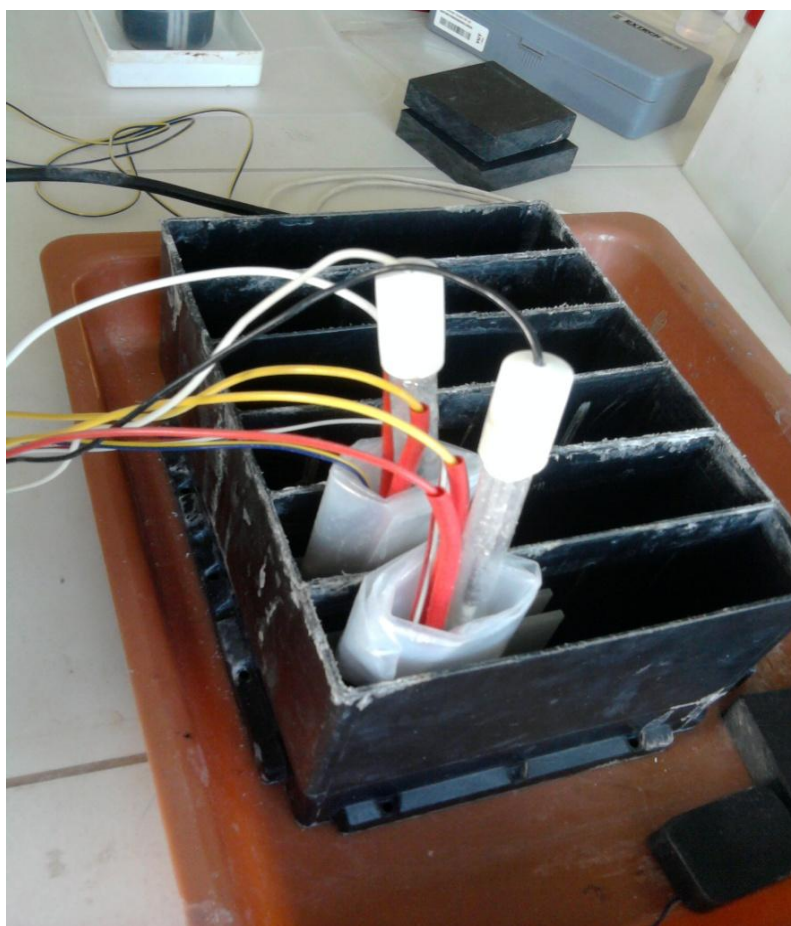
Záporný proudový pulz dokáže vytlačit plynové bubliny, které vznikají na elektrodách během nabíjení a urychluje se tak celková délka nabíjení. Výhodou režimu pulzního nabíjení se zápornými proudovými pulzy je snížení nárůstu teploty uvnitř článku a zvýšení využitelnosti elektrod. To vede ke zvýšení kapacity akumulátoru a prodloužení životnosti udanou počtem cyklů [9].

4 PRAKTICKÁ ČÁST

4.1 Výroba experimentálních článků

Výroba proběhla v laboratoři olověných akumulátorů na VUT v Brně. K výrobě experimentálních článků byly použity průmyslově napastované elektrody pro olověné akumulátory. Průmyslové elektrody byly nastříhány na požadované rozměry a připájeny na ně ocelové pásky s měděným drátkem pro připojení elektrod k měřicí ústředně.

Následně byl mezi kladnou a zápornou elektrodu vložen separátor o větší velikosti než elektrody. Tak, aby nemohlo dojít ke spojení jejich aktivních hmot. Použitý separátor je vyroben ze skelných vláken. Poté byla tato vzniklá sestava zabalena do igelitového sáčku. Vzniklý experimentální článek byl vložen pevně do nádoby. Nakonec byl do článku nalit elektrolyt, který se skládal z kyseliny sírové a destilované vody. Na obr. 4.1 je vyfotografováno konečné složení a umístění článku. Pro měření kladného potenciálu byla do článku umístěna ještě referenční merkurosulfátová elektroda.



Obr. 4.1: Umístění experimentálních článků v nádobě.

4.2 Měřicí pracoviště

Pro účely experimentů na zjišťování vlastností olověných akumulátorů bylo vyvinuto speciální měřicí pracoviště. Na obr. 4.2 je zobrazeno jednotlivé rozmístění prvků měřicího pracoviště. Tyto prvky jsou umístěny do skříně typu rack pro snadnou manipulaci a k jejich ochraně. Ve skříně je umístěn počítač pro samotné ovládání a na něm nainstalován měřicí program Agilent VEE pro nastavení různých režimů cyklování. Dále je ve skříně umístěna digitální měřicí ústředna, která obsahuje multiplexorovou reléovou kartu a přepínací reléovou vstupně/výstupní kartu. Posledními prvky jsou digitální soustava zdrojů a síťový switch, který zajišťuje komunikaci mezi počítačem a jednotlivými prvky. K připojení experimentálních článků slouží postraní konektorový panel, na kterém jsou i odpory pro jejich vybíjení.



Obr. 4.2: Měřicí pracoviště.

Toto měřicí pracoviště nám umožňuje měřit napětí, proud, potenciál elektrod a teplotu. Dále program dokáže z naměřených hodnot dopočítat stupeň nabití článku. Naměřené hodnoty jsou ukládány postupně do datového souboru a mohou být lehce převedeny do tabulkového procesoru Microsoft Excel a vyhodnoceny jejich grafické závislosti [14].

4.3 Čidlo teploty

Pro měření okolní teploty a teploty uvnitř experimentálního článku bylo použito odporové čidlo Pt100. Čidlo pro měření teploty uvnitř experimentálního článku bylo umístěno mezi separátor a kladnou elektrodu. Aby nedošlo k poškození čidla například kyselinou sírovou je čidlo zalito do epoxidové pryskyřice, tak jak je vidět na obr. 4.3. Měření teploty tímto čidlem spočívá na principu změny odporu platinové vrstvy v závislosti na teplotě [2].

Vybrané parametry čidla Pt100 jsou následující:

- velikost odporu (při 0 °C) – $100 \pm 0,12 \, \Omega$
- maximální proud – 1 mA
- rozsah měření teploty – (-50 °C až 500 °C)
- izolační odpor – vyšší než 100 M Ω při 500 V DC
- vlastní ohřívání čidla – 2,5 mW / °C
- teplotní součinitel odporu – $3,85 \cdot 10^{-3} \, \text{K}^{-1}$



Obr. 4.3: Teplotní čidlo Pt100.

Výpočet závislosti odporu na teplotě:

- pro teplotu menší než 0 °C podle následujícího vzorce:

$$R(\vartheta) = R_0 \cdot [1 + A\vartheta^2 + B\vartheta^2 + C \cdot (\vartheta - 100) \cdot \vartheta^3] (\Omega), \quad (4.1)$$

kde: $R_0 = 100 \, \Omega$

$$A = 3,908 \cdot 10^{-3} \, \text{K}^{-1},$$

$$B = -5,775 \cdot 10^{-7} \, \text{K}^{-2},$$

$$C = -4,183 \cdot 10^{-12} \, \text{K}^{-4}.$$

- pro teplotu větší nebo rovnu 0 °C podle následujícího vzorce:

$$R(\vartheta) = R_0 \cdot [1 + A\vartheta^2 + B\vartheta^2] (\Omega), \quad (4.2)$$

kde: $R_0 = 100 \, \Omega$

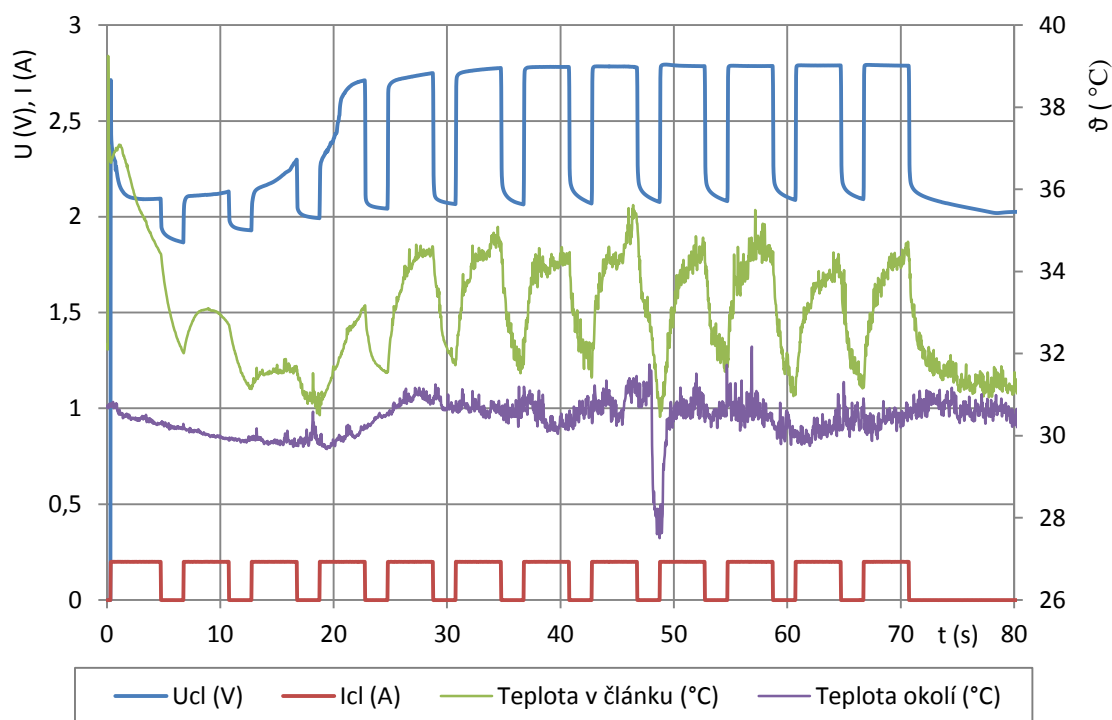
$$A = 3,908 \cdot 10^{-3} \, \text{K}^{-1},$$

$$B = -5,775 \cdot 10^{-7} \, \text{K}^{-2}.$$

4.4 Formování článků

Formování článků slouží k vytvoření oxidu olovičitého na kladné elektrodě a houbovitěho olova na záporné elektrodě z původní struktury elektrod. Původní struktura elektrod má formu pasty oxidů a síranů olovnatých. Při formování dochází k prvnímu nabití článku.

O formování se postarala měřicí ústředna. Z obr. 4.4 je patrné, že formování probíhalo ve 12 cyklech. Nabíjecí proud (I_{cl}) byl zvolen na hodnotu 0,2 A. Nabíjecí cyklus trval 4 hodiny a poté následovala 2 hodiny dlouhá doba stání. Celková doba formování byla 72 hodin. Z počátku formování dochází k velkému nárůstu napětí na článku. To je způsobeno vnitřním odporem, který je zpočátku formování velký. Poté dojde k poklesu napětí, což značí snížení vnitřního odporu. Dále následuje pozvolný růst napětí na článku při nabíjení. Při čtvrtém nabíjecím cyklu napětí prudce vzrůstá a dochází k plynování článku. Na konci formace se při nabíjení ustálilo napětí experimentálního článku na hodnotě 2,8 V.

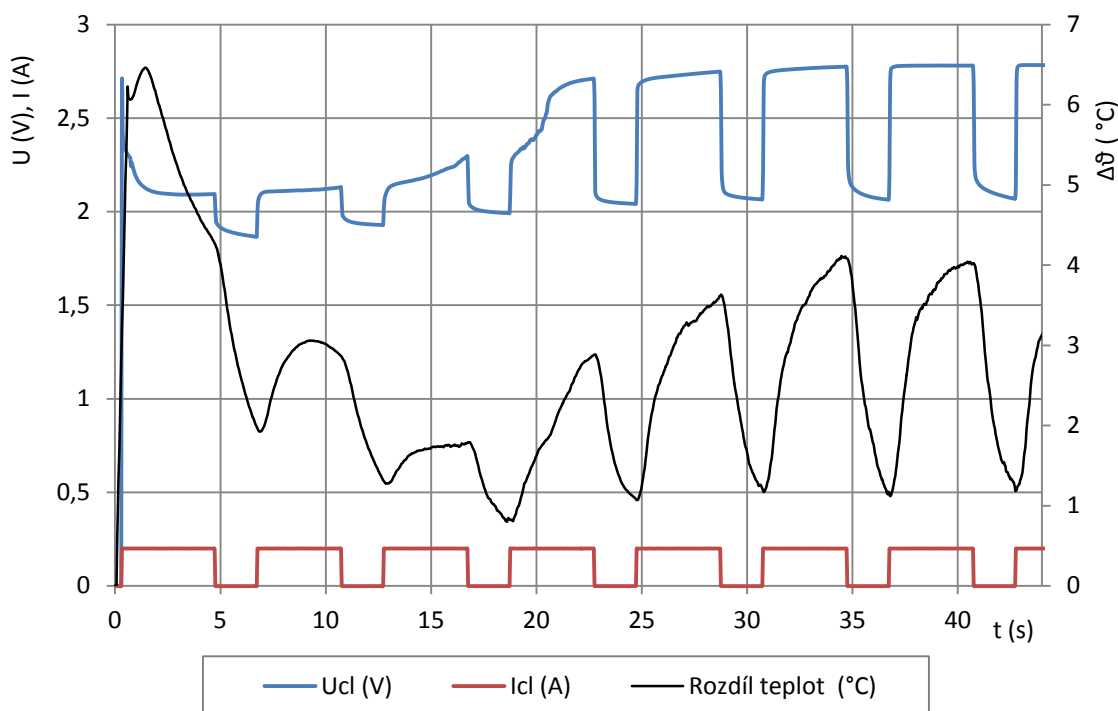


Obr. 4.4: Průběh formování experimentálního článku.

Na obr. 4.4 je dále zaznamenána teplota okolí a teplota uvnitř článku během formace. Teplota okolí je však silně ovlivňována podmínkami v laboratoři, kde může docházet k výraznému poklesu či nárůstu teploty. Tím pádem dochází i ke zkreslení teplot uvnitř článku. Tento nárůst nebo pokles teploty v laboratoři lze eliminovat, pokud je proveden rozdíl teplot v článku a okolí, jak vidíme na obr. 4.5. Velké zakmitání, jak teploty v článku, tak teploty okolí bylo nejspíše způsobeno rušením v laboratoři, které se zachytávalo na čidlech Pt100 a docházelo k chybnému měření. Později toto rušení bylo odstraněno tak, že čidlo teploty okolí bylo zabaleno do hliníkové fólie. Jestli za odstraněním problému s rušením stálo odstínění čidla, není ovšem zcela jisté, protože se nepodařilo najít příčinu tohoto rušení.

Z obr. 4.5 vyplývá, že na začátku měření došlo k prudkému nárůstu teploty. Jednak

je to dáno velkým vnitřním odporem článku a také tím, že těsně před spuštěním měření byla do článku nalita kyselina sírová, která v článku vyvolá exotermické reakce. Poté dochází k postupnému poklesu teploty. Nárůst teploty uvnitř článku během nabíjení je způsoben vlivem růstu polarizačního odporu. Během doby stání naopak dochází k rychlému poklesu teploty. Nejvyšší rozdíl teplot mezi dobou nabíjení a stání jsou přibližně 3 °C. Tak, aby byl eliminován záskok na křivce teploty, byla křivka proložena spojnici trendu.



Obr. 4.5: Průběh formování experimentálního článku – rozdíl teplot.

4.5 Náběhové cykly

Po formování byl zvolen další režim, tak aby došlo k nárůstu kapacity experimentálního článku na maximální hodnotu. Na měřicí stanici byl zvolen režim náběhového cyklování.

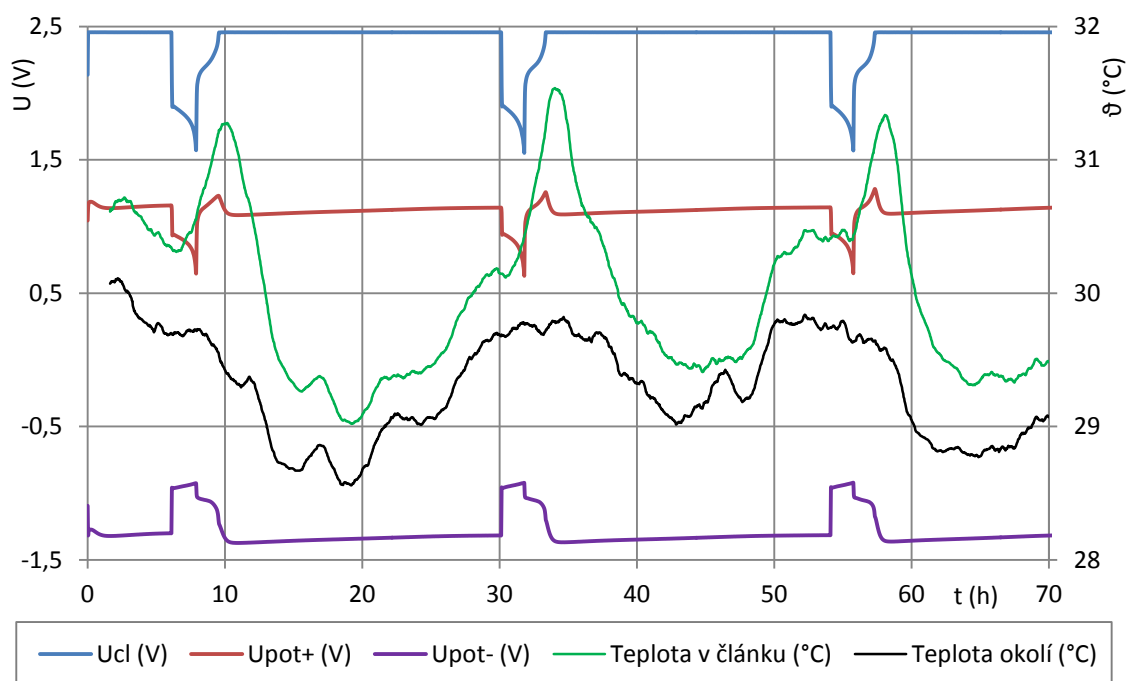
Nastavení náběhového režimu:

- vybíjecí proud – 0,4 A
- konečné napětí při vybíjení – 1,6 V
- nabíjecí proud – 0,4 A
- omezení napětí na hodnotu 2,45 V

Byla zaznamenávána jak teplota okolí, tak i teplota uvnitř článku. Náběhové cyklování bylo ukončeno po 72 hodinách, během kterých došlo celkem třikrát k nabití a vybití článku.

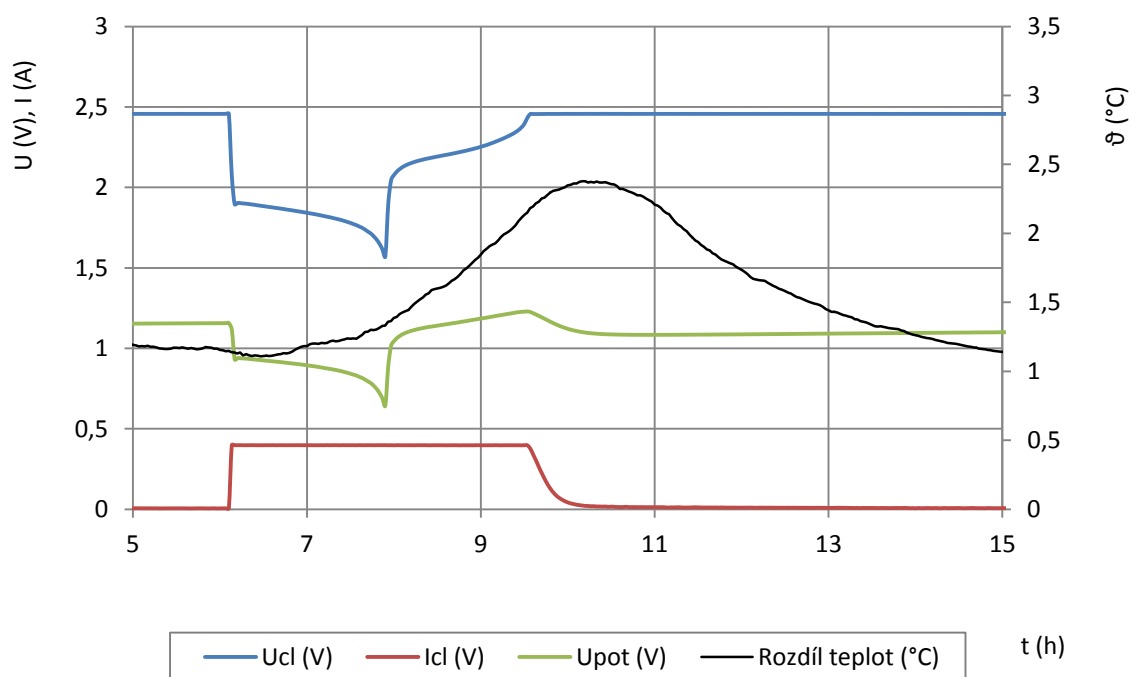
Na obr. 4.6 je vidět, jak měnící se okolní teplota ovlivňuje teplotu uvnitř článku. Pro vyhodnocení byl použit rozdíl těchto teplot, který je zobrazen na obr. 4.7, kde je

zobrazen jeden náběhový cyklus. Při nabíjení článku dochází k růstu teploty uvnitř článku o přibližně 1,3 °C.



Obr. 4.6: Průběh náběhového cyklování experimentálního článku.

Z obr. 4.7 lze odečíst doby nabíjení a vybíjení experimentálního článku. Vybíjení trvalo 1,7 hodiny. Dále díky merkurosulfátové elektrodě byl do grafu vynesena průběh potenciálu napětí na kladné elektrodě (U_{pot+}) a potenciál na záporné elektrodě (U_{pot-}).



Obr. 4.7: Průběh jednoho náběhového cyklu experimentálního článku.

4.6 Experiment 1 (Pulzní režim 6_6 zaplavený stav)

Na měřicí ústředně byl nastaven režim pulzního nabíjení. Byly zvoleny parametry podle kapacity článku. Elektrody článku byly zaplaveny elektrolytem, proto u článku nemohlo dojít k nastartování kyslíkového cyklu a ani se výrazně nezvyšuje teplota uvnitř článku.

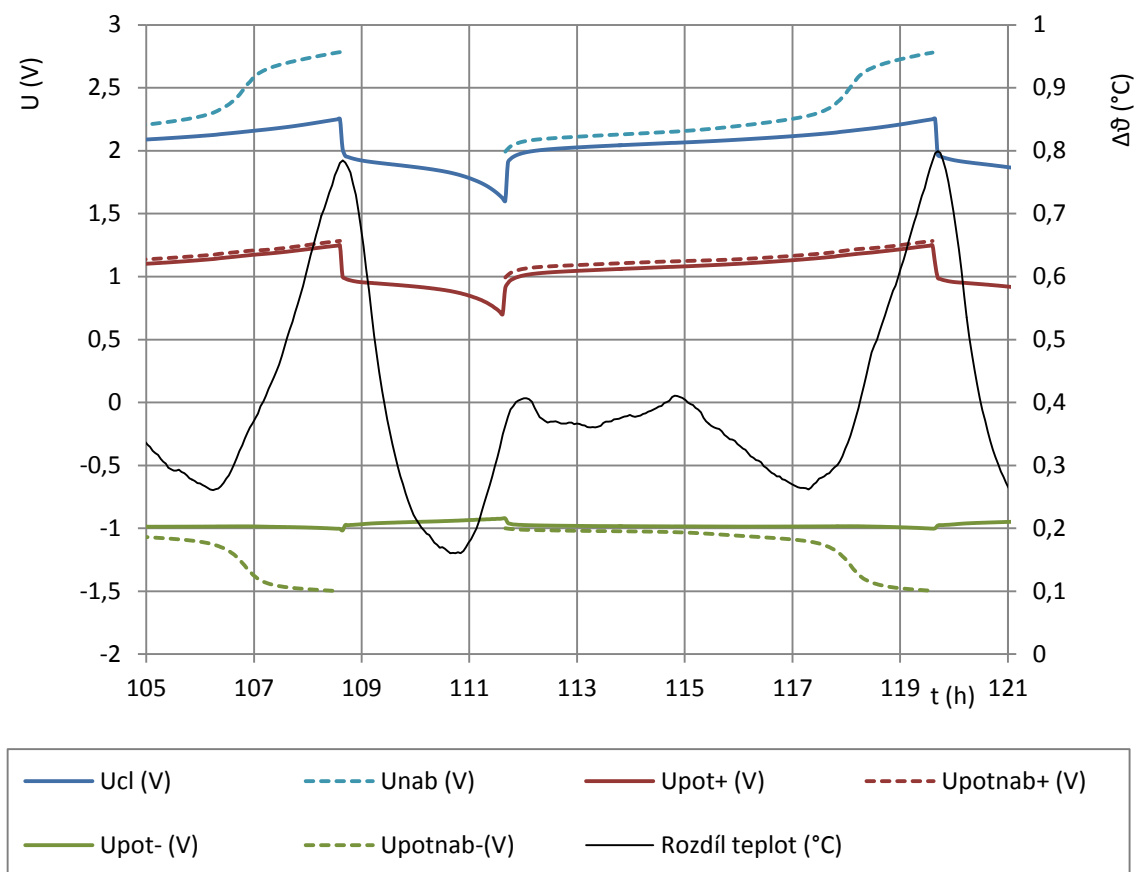
Nastavení pulzního režimu:

- vybíjecí proud – 0,25 A
- konečné napětí při vybíjení – 1,6 V
- nabíjecí proud – 0,3 A
- doba nabíjení – 6 s
- doba stání – 6 s
- konec nabíjení po dosažení 110 % předchozí kapacity článku.

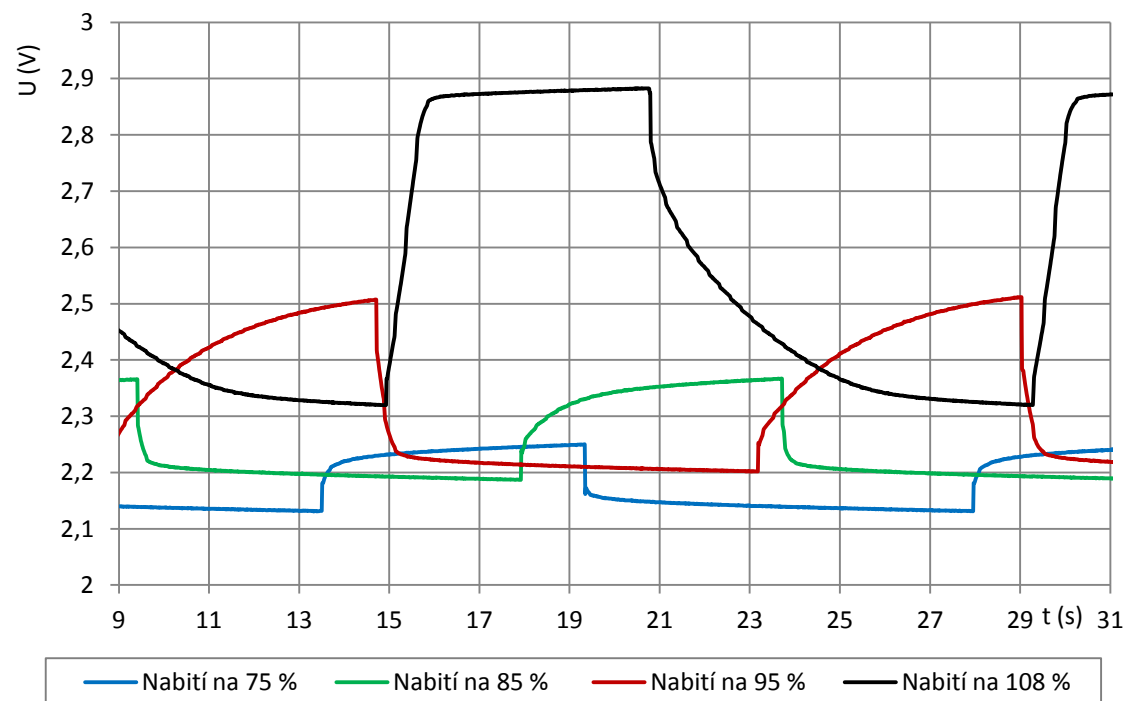
Na obr. 4.8 jsou zobrazeny jednotlivé průběhy. Napětí na článku během vybíjení a na konci intervalu stání (U_{cl}), napětí na článku na konci intervalu nabíjení (U_{nab}), potenciál napětí na kladné elektrodě při vybíjení a na konci intervalu stání (U_{pot+}), potenciál napětí na kladné elektrodě na konci intervalu nabíjení ($U_{potnab+}$), potenciál napětí na záporné elektrodě (U_{pot-}), potenciál napětí na záporné elektrodě na konci intervalu nabíjení ($U_{potnab-}$) a rozdíl teplot okolí a uvnitř článku. Jak z průběhu napětí vyplývá, dochází v první etapě nabíjení ke strmému nárůstu napětí článku z 1,6 V na 2 V. To je způsobeno tvorbou kyseliny v pórech olověných desek. V další části dochází k pozvolnému růstu napětí, kde probíhá přeměna síranu olovnatého na oxid olovičitý na kladné elektrodě a na olovo na záporné elektrodě. Po dosažení napětí na článku 2,6 V už dochází k plynování článku, tedy k rozkladu vody na vodík a kyslík. K ukončení nabíjení dochází při dosažení 110 % předchozí kapacity a následuje režim vybíjení. Limitující elektrodou je kladná elektroda, protože u ní dochází při vybíjení k výraznějším změnám potenciálu. Experimentální článek byl nabit přibližně za 8,4 hodiny.

Z průběhu rozdílu teplot vyplývá, že ke konci nabíjení, kde dochází k přebíjení článku a roste tak polarizační odpor, vzrůstá teplota nejvýrazněji a to přibližně o 0,45 °C. Při vybíjení článku teplota v článku klesá, to je způsobeno jeho ochlazováním. V druhé polovině vybíjení dochází opět k nárůstu teploty o přibližně 0,3 °C, to je způsobeno zvětšováním vnitřního odporu článku a tedy růstu Joulova tepla. Vnitřní odpor vzrůstá díky vytvoření síranu olovnatého v aktivních hmotách elektrod.

Na obr. 4.9 jsou zobrazeny průběhy napětí při pulzním nabíjení. Scanning byl proveden při různých stupních nabití článku. Z průběhů vyplývá, že napětí na článku roste se stupněm nabití. K výraznějšímu růstu napětí na článku dochází až při vyšších stupních jeho nabití. Dále lze z grafu dokázat nastavenou střidu nabíjení a stání.



Obr. 4.8: Průběh nabíjení článku pulzním režimem 6_6 zaplavený stav.



Obr. 4.9: Průběh napětí na experimentálním článku při pulzním nabíjení 6_6.

Kapacita článku

Kapacita článku byla zaznamenávána v průběhu naběhového cyklování. Tomu odpovídají první 3 cykly a také při pulzním nabíjení tomu odpovídají cykly 4 až 16. V tab. 4.1 jsou naměřené hodnoty kapacity naběhových cyklů, z nichž lze vidět, že kapacita již nestoupala a došlo k ustálení experimentálního článku.

Tab. 4.1: Naměřené kapacity článku během naběhových cyklů.

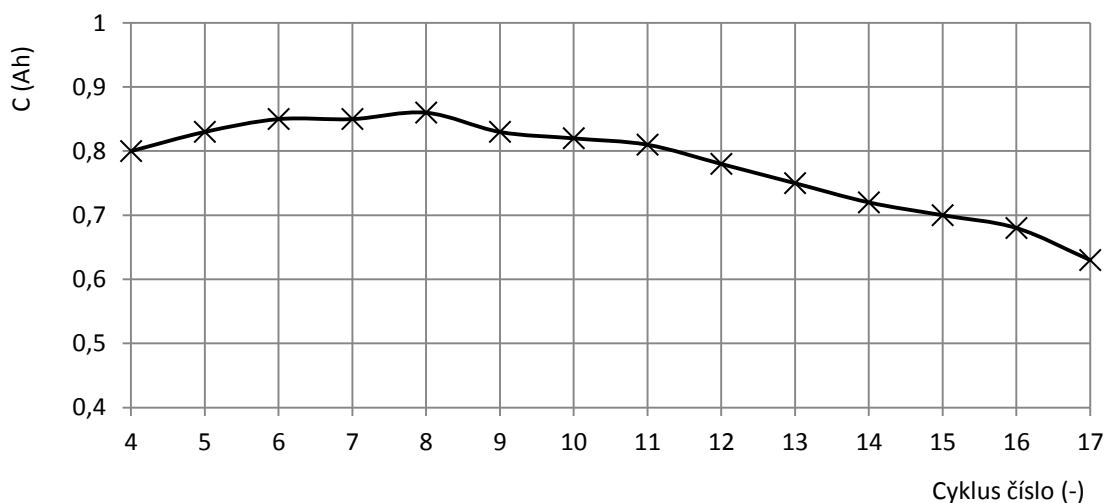
cyklus č. (-)	1	2	3
C (Ah)	0,63	0,63	0,64

V tab. 4.2 vidíme kapacitu článku, která byla po prvním nabíjecím cyklu 0,8 Ah. Ta poté postupně klesá až na hodnotu 0,63 Ah. Kapacita článku byla vždy změřena na konci vybíjení. Celkový pokles kapacity byl po 13 nabíjecích cyklech 0,17 Ah. Tento pokles kapacity je poměrně malý, protože nastavený pulzní režim a zaplavené elektrody neumožňují prudší plynování článku.

Tab. 4.2: Naměřené kapacity článku během pulzního režimu 6_6.

cyklus č. (-)	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
C (Ah)	0,8	0,83	0,85	0,86	0,83	0,82	0,81	0,78	0,75	0,72	0,7	0,68	0,63

Na obr. 4.10 je zobrazen průběh kapacity při pulzním režimu nabíjení. Lze říci, že během pulzního režimu dochází k mírnému nárůstu kapacity. Tedy pulzní režim 6_6 má na kapacitu pozitivní vliv. K poklesu kapacity dochází pravděpodobně kvůli nedolívání destilované vody do článku nebo kvůli změnám teploty okolí během cyklování. Drobné výkyvy v kapacitě mohou být způsobeny změnami podmínek v laboratoři. Průběh kapacity na počtu cyklů v porovnání se všemi experimenty je vyneseno na obr. 4.22.

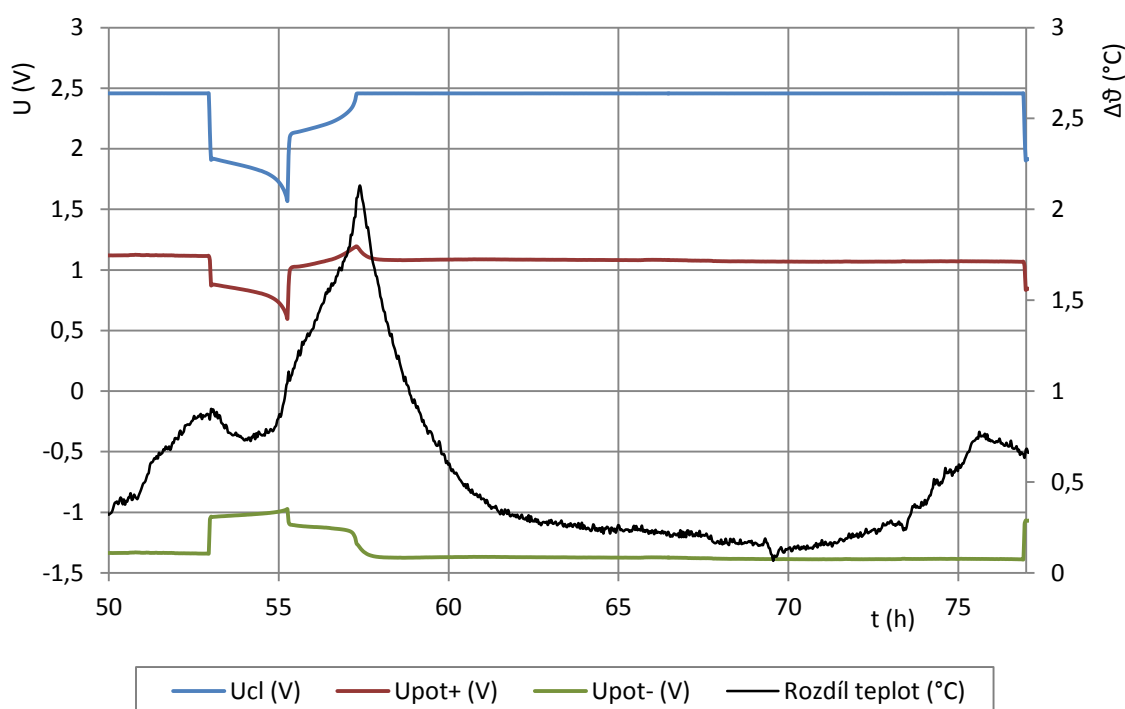


Obr. 4.10: Průběh kapacity článku při nabíjení pulzním režimem 6_6 zaplavený stav.

4.7 Kondiciovací cykly

Vždy po režimu pulzního nabíjení, tedy mezi jednotlivými experimenty, byly zařazeny kondiciovací cykly. Pro toto cyklování byl použit režim nabíjení konstantním proudem s omezením napětí. Je to stejný režim, jaký byl použit pro náběhové cyklování. Jeho hlavním úkolem bylo obnovení kapacity experimentálního článku na maximální hodnotu.

Konkrétní nastavení tohoto režimu je následující. Vybíjecí proud byl zvolen na hodnotu 0,4 A, konečné vybíjecí napětí na hodnotu 1,6 V. Pro nabíjení byl zvolen nabíjecí proud o hodnotě 0,4 A, maximální napětí na článku bylo omezeno na hodnotu 2,45 V. Pro srovnání byla zaznamenávána teplota okolí i uvnitř článku. Režim kondicionování byl spuštěn vždy několik dní a to podle potřeby k přípravě dalšího experimentu. Do grafu viz obr. 4.11 byl vynesén rozdíl teplot okolí a uvnitř článku. Při nabíjení dochází k nárůstu teploty o cca 1,9 °C.



Obr. 4.11: Průběh nabíjení experimentálního článku v režimu kondicionování.

4.8 Experiment 2 (Pulzní režim 6_2)

Dalším experimentem bylo pulzní nabíjení, kde byla zkrácena doba stání oproti prvnímu experimentu. Hlavním rozdílem je ovšem vypuštění elektrolytu z experimentálního článku. V článku zůstalo pouze nezbytné množství elektrolytu nasáklého v separátoru a to proto, aby mohlo snáze dojít v experimentálním článku k nastartování kyslíkového cyklu při jeho nabíjení.

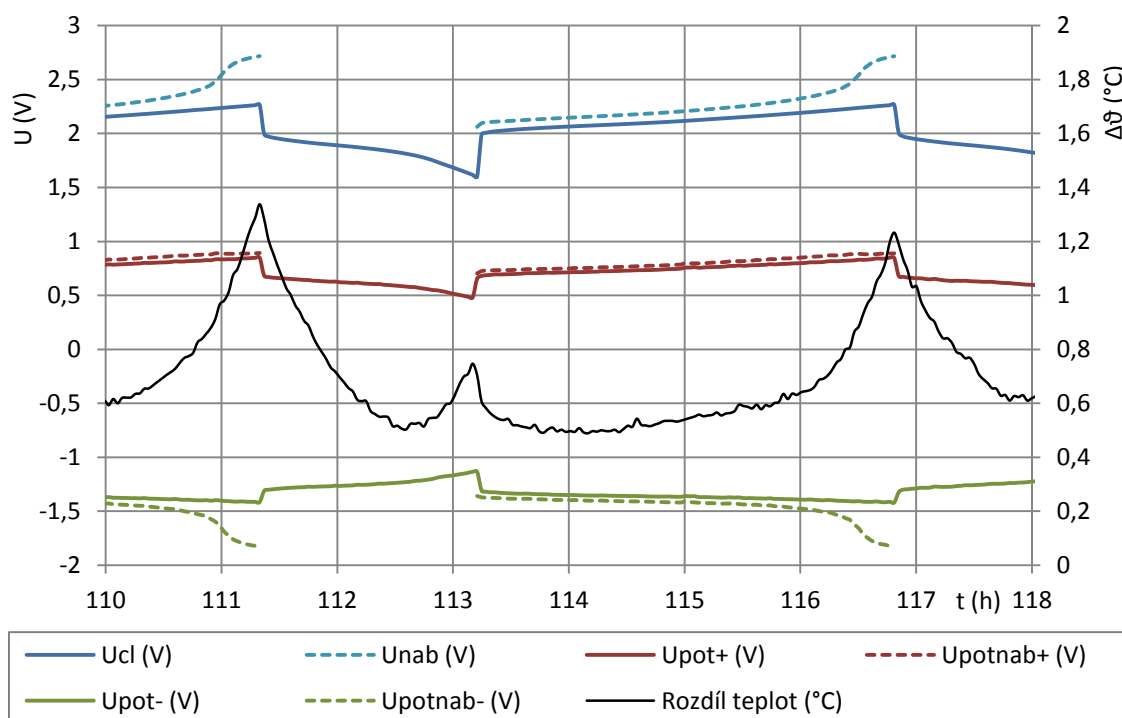
Nastavení pulzního režimu:

- vybíjecí proud – 0,3 A
- konečné napětí při vybíjení – 1,6 V

- nabíjecí proud – 0,3 A
- doba nabíjení – 6 s
- doba stání – 2 s
- konec nabíjení po dosažení 110 % předchozí kapacity článku.

Během experimentu byly zaznamenávány průběhy hodnot, jako v případě prvního experimentu a vyneseny do obr. 4.12. Doba nabití článku byla přibližně 6,3 hodiny. To je kratší doba než u experimentu 1, z důvodu zkrácení doby stání při nabíjení. Z průběhu napětí na článku na konci intervalu nabíjení (U_{nab}) lze vyčíst, že hodnota roste od začátku nabíjení jen pozvolně z 2 V na 2,4 V, až po dosažení nabití článku přibližně na 100 %. V druhé části dochází k prudkému nárůstu napětí z 2,4 V až na 2,76 V. S tím souvisí i nárůst teploty uvnitř článku. Tento nárůst souvisí s plynováním článku a nastartovaným kyslíkovým cyklem. Kyslíkový cyklus spotřebovává určitou část energie dodávanou do článku. Proto dochází ke snížení napětí na konci intervalu nabíjení (U_{nab}) přibližně o 0,09 V oproti tomu, když kyslíkový cyklus nastartovaný není.

Během nabíjení stoupla teplota při tomto pulzním režimu až o 0,85 °C. K největšímu nárůstu teploty dochází ke konci nabíjení, při přebíjení článku, kde dochází k růstu polarizačního odporu a k nastartování kyslíkového cyklu. Během vybíjení potom teplota v článku klesá vlivem jeho ochlazování. V poslední třetině vybíjení, kde dochází k zvětšování vnitřního odporu a růstu Joulova tepla teplota vzrostla o 0,2 °C. Vnitřní odpor vzrůstá díky vytvoření síranu olovnatého v aktivních hmotách elektrod.



Obr. 4.12: Průběh nabíjení článku pulzním režimem 6_2.

Kapacita článku

Kapacita článku byla před prvním nabíjecím cyklem 0,83 Ah. Poté postupně klesá až na hodnotu 0,49 Ah. Kapacita článku byla vždy změřena na konci vybíjení. Celkový pokles kapacity po 20 nabíjecích cyklech byl 0,34 Ah. Tento pokles je poměrně

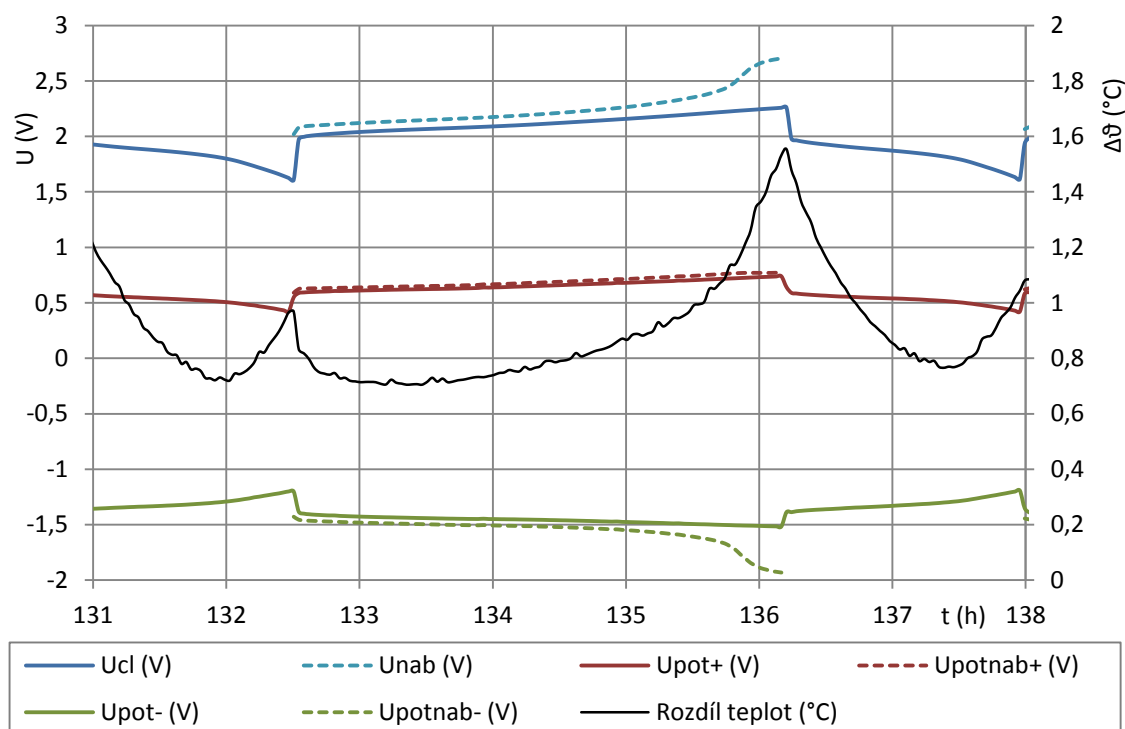
výrazný, protože nastavený pulzní režim umožňuje prudší plynování článku z důvodů krátké doby stání. Drobné výkyvy v kapacitě mohou být způsobeny změnami podmínek v laboratoři. Její průběh na počtu cyklů v porovnání se všemi experimenty je vyneseno na obr. 4.22.

4.9 Experiment 3 (Pulzní režim 6_2 se záporným vybíjecím pulzem)

Dalším experimentem bylo pulzní nabíjení, které je podobné předchozímu experimentu. Má stejně dlouhou dobu nabíjení, ale v době stání je přiveden krátký záporný vybíjecí pulz o velikosti 0,2 A. Pulzní nabíjení se tedy skládá ze čtyř částí a to doba nabíjení, doba stání před záporným pulzem, doba trvání záporného pulzu a doba stání po záporném pulzu.

Nastavení pulzního režimu:

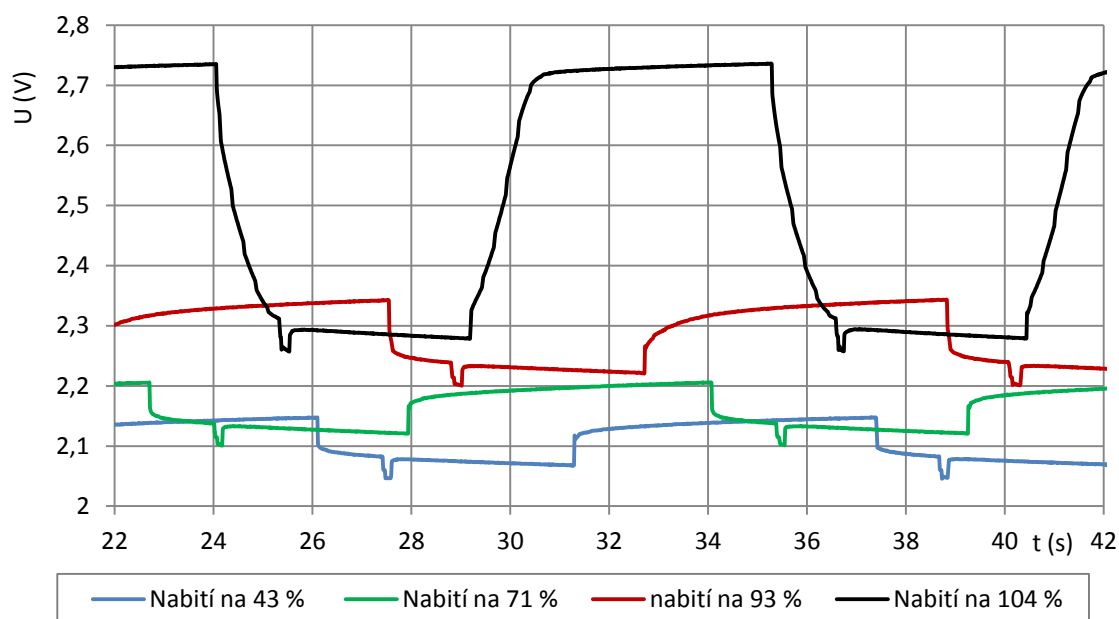
- vybíjecí proud – 0,3 A
- konečné napětí při vybíjení – 1,6 V
- nabíjecí proud – 0,3 A
- doba nabíjení – 6 s
- doba stání před záporným pulzem – 0,5 s
- doba trvání záporného pulzu – 0,2 s
- doba stání po záporném pulzu – 1 s
- velikost záporného pulzu – 0,2 A
- konec nabíjení po dosažení 110 % předchozí kapacity článku.



Obr. 4.13: Průběh nabíjení článku pulzním režimem 6_2 s vybíjecím pulzem.

Během experimentu byly zaznamenávány průběhy hodnot jako v případě prvního experimentu a vyneseny do obr. 4.13. Doba nabíjení článku byla přibližně 5,9 hodiny. Z průběhu napětí na článku na konci intervalu nabíjení (U_{nab}) lze vyčíst, že hodnota roste od začátku nabíjení jen pozvolně z 2 V na 2,3 V. Až po dosažení nabití článku přibližně na 90 %, dochází k prudkému nárůstu napětí z 2,3 V až na 2,76 V. S tím souvisí i nárůst teploty uvnitř článku. Tento nárůst souvisí s plynováním článku a nastartovaným kyslíkovým cyklem. Kyslíkový cyklus spotřebovává určitou část energie dodávanou do článku. Proto dochází ke snížení napětí na konci intervalu nabíjení (U_{nab}) přibližně o 0,11 V oproti tomu, když kyslíkový cyklus nastartovaný není. Během nabíjení stoupla teplota při tomto pulzním režimu až o 0,85 °C. Při vybíjení článku, teplota v článku klesá, to je způsobeno jeho ochlazováním. V druhé polovině vybíjení dochází opět k nárůstu teploty o přibližně 0,3 °C, to je způsobeno zvětšováním vnitřního odporu článku a tedy růstu Joulova tepla. Vnitřní odpor vzrůstá díky vytvoření síranu olovnatého v aktivních hmotách elektrod.

Na obr. 4.14 jsou zobrazeny průběhy napětí při pulzním nabíjení. Scanning byl proveden při různých stupních nabití článku. Z průběhů vyplývá, že napětí na článku roste se stupněm nabití. K výraznějšímu růstu napětí na článku dochází až při vyšších stupních jeho nabití, u tohoto režimu přibližně kolem 90 % nabití, které je způsobeno nárůstem polarizačního odporu. Z průběhu lze dokázat nastavenou dobu nabíjení a doby stání mezi vybíjecím pulzem a nastavený vybíjecí záporný pulz.



Obr. 4.14: Průběh napětí na článku při pulzním nabíjení 6_2 s vybíjecím pulzem.

Kapacita článku

Kapacita článku byla před prvním nabíjecím cyklem 0,87 Ah a poté postupně klesá až na hodnotu 0,51 Ah. Kapacita článku byla vždy změřena na konci vybíjení. Celkový úbytek kapacity po 25 nabíjecích cyklech byl 0,36 Ah. Tato hodnota se jeví jako vysoká a je dána nejspíše nastartovaným kyslíkovým cyklem, který spotřebovává určitou část energie, ale může být také dána samovybíjením článku. Závislost kapacity na počtu cyklů v porovnání se všemi experimenty je vynesena na obr. 4.22.

4.10 Experiment 4 (Pulzní režim 6_6 se záporným vybíjecím pulzem)

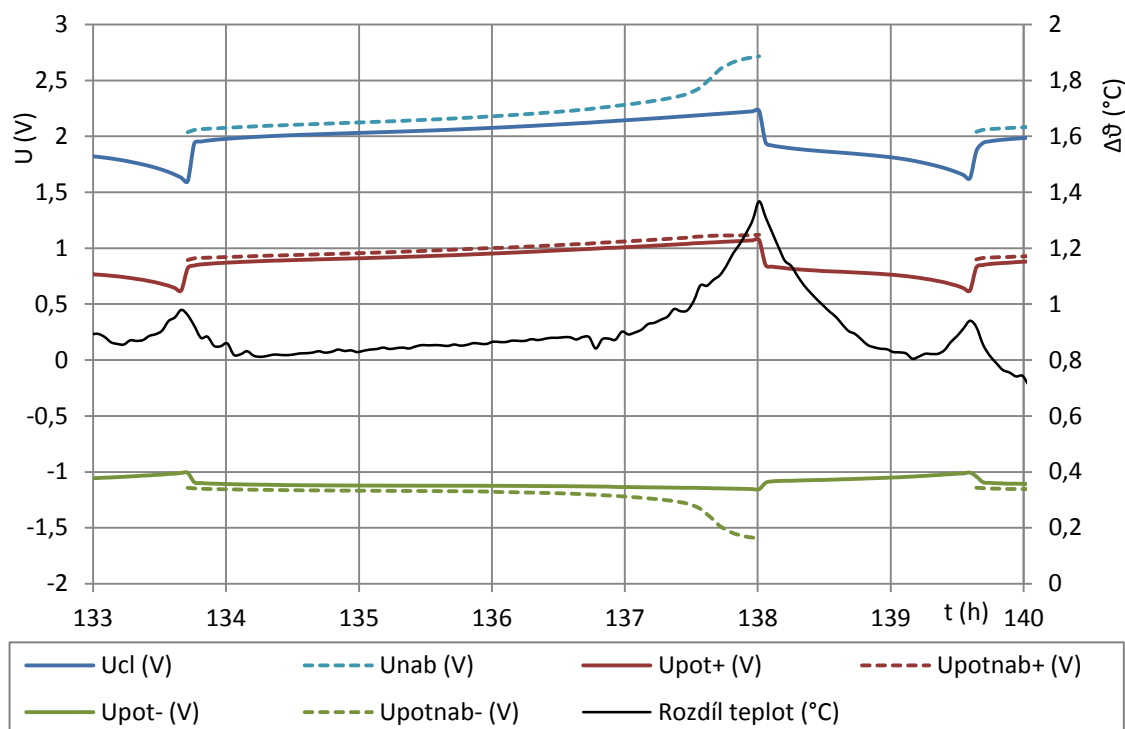
Dalším režimem nabíjení je pulzní režim s využitím záporného vybíjecího pulzu. Tento experiment je totožný s předchozím a liší se pouze v době stání za vybíjecím záporným pulzem. To způsobí snížení plynování a tedy teplotu uvnitř článku. Ovšem dojde k prodloužení doby potřebné k nabití článku.

Nastavení pulzního režimu:

- vybíjecí proud – 0,3 A
- konečné napětí při vybíjení – 1,6 V
- nabíjecí proud – 0,3 A
- doba nabíjení – 6 s
- doba stání před záporným pulzem – 0,5 s
- doba trvání záporného pulzu – 0,2 s
- doba stání po záporném pulzu – 5 s
- velikost záporného pulzu – 0,2 A
- konec nabíjení po dosažení 110 % předchozí kapacity článku.

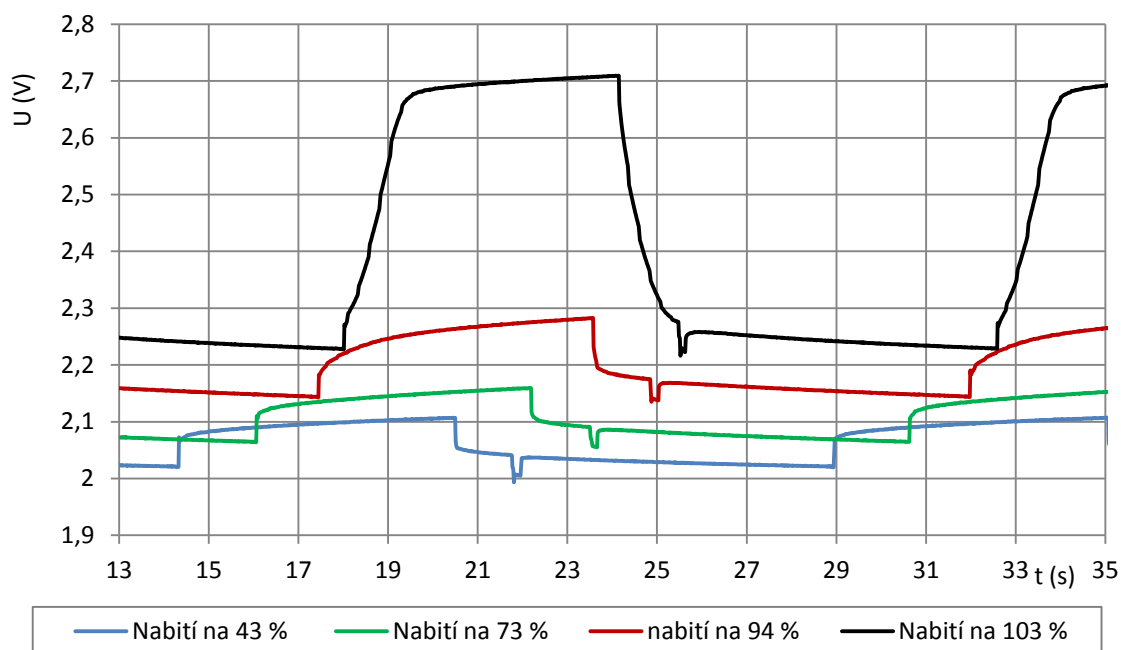
Během experimentu byly zaznamenávány průběhy hodnot jako v případě prvního experimentu a vyneseny do obr. 4.15. Doba nabíjení tímto pulzním režimem byla přibližně 6,4 hodiny, což je o 0,5 hodiny déle jak u předchozího experimentu. Z průběhu napětí na článku na konci intervalu nabíjení (U_{nab}) lze vyčíst, že hodnota roste od začátku nabíjení jen pozvolně z 2 V na 2,35 V. Až po dosažení nabití článku přibližně na 95 % dochází k prudkému nárůstu napětí z 2,35 V až na 2,76 V. S tím souvisí i nárůst teploty uvnitř článku, kdy od 95 % nabití článku dochází k velmi výraznému nárůstu teploty. Tento nárůst souvisí s plynováním článku a nastartovaným kyslíkovým cyklem. Kyslíkový cyklus spotřebovává určitou část energie dodávanou do článku. Proto dochází ke snížení napětí na konci intervalu nabíjení (U_{nab}) přibližně o 0,12 V oproti tomu, když kyslíkový cyklus nastartovaný není. Během nabíjení stoupla teplota při tomto pulzním režimu až o 0,55 °C. Při vybíjení článku teplota klesá, to je způsobeno jeho ochlazováním. V druhé polovině vybíjení dochází opět k nárůstu teploty o přibližně 0,2 °C, to je způsobeno zvětšováním vnitřního odporu článku a tedy růstu Joulova tepla. Vnitřní odpor vzrůstá díky vytvoření síranu olovnatého v aktivních hmotách elektrod.

Z průběhu kladného a záporného potenciálu vyplývá, že limitující při vybíjení byla kladná elektroda. Na kladné elektrodě potenciál napětí na konci intervalu nabíjení ($U_{potnab+}$) vzrostl pouze minimálně. Zatímco na záporné elektrodě na konci intervalu nabíjení ($U_{potnab-}$) dochází ke konci nabíjení vlivem polarizace k výraznější změně potenciálu.



Obr. 4.15: Průběh nabíjení článku pulzním režimem 6_6 s vybíjecím pulzem.

Na obr. 4.16 jsou zobrazeny průběhy napětí při pulzním nabíjení. Scanning byl proveden při různých stupních nabití článku. Z průběhů vyplývá, že napětí na článku roste se stupněm nabití. K výraznějšímu růstu napětí na článku dochází až při vyšších stupních jeho nabití, u tohoto režimu přibližně kolem 95 %, které je způsobeno nárůstem polarizačního odporu. Z průběhu lze dokázat nastavenou dobu nabíjení a doby stání mezi vybíjecím pulzem a nastavený vybíjecí záporný pulz.



Obr. 4.16: Průběh napětí na článku při pulzním nabíjení 6_6 s vybíjecím pulzem.

Kapacita článku

Kapacita článku byla před prvním nabíjecím cyklem 0,73 Ah a poté postupně klesá až na hodnotu 0,44 Ah. Kapacita článku byla vždy změřena na konci vybíjení. Její celkový úbytek po 25 nabíjecích cyklech byl 0,29 Ah. Tato hodnota je o něco nižší než v předchozím experimentu a to je dáno delší dobou stání při nabíjení. Tím i snížení spotřebovávané energie při nastartovaném kyslíkovém cyklu, který spotřebovává určitou část energie, ale může být také dána samovybíjením článku. Drobné výkyvy v kapacitě mohou být způsobeny např. i změnami podmínek v laboratoři. Průběh kapacity na počtu cyklů v porovnání se všemi experimenty je vyneseno na obr. 4.22.

4.11 Experiment 5 (Pulzní režim 6_6)

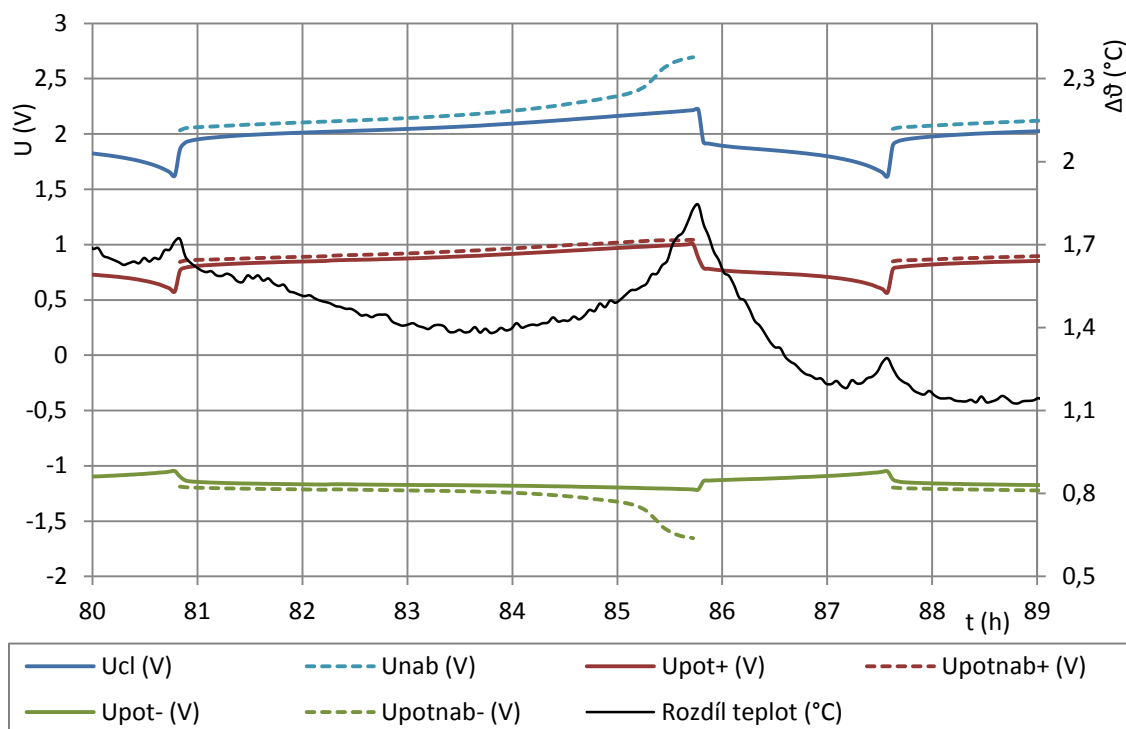
Dalším experimentem je pulzní režim nabíjení. Nastavení tohoto pulzního režimu je totožné jako u experimentu 1. Jediným rozdílem je, že u experimentu 1 byl článek plně zalit elektrolytem. V tomto experimentu byl elektrolyt nasáknut pouze v separátoru. To znamená, že dojde k nastartování kyslíkového cyklu a tedy ke zvýšení teploty uvnitř článku v porovnání s prvním experimentem.

Nastavení pulzního režimu:

- vybíjecí proud – 0,3 A
- konečné napětí při vybíjení – 1,6 V
- nabíjecí proud – 0,3 A
- doba nabíjení – 6 s
- doba stání – 6 s
- konec nabíjení po dosažení 110 % předchozí kapacity článku.

Během experimentu byly opět zaznamenávány průběhy hodnot jako v případě prvního experimentu a vyneseny do obr. 4.17. Doba nabíjení tímto pulzním režimem byla přibližně 5,2 hodiny, což je značně kratší doba než u experimentu 1. To je nejspíše dáno poklesem kapacity, která se snížila po výměně separátoru po provedení dalšího experimentu. Z průběhu napětí na článku na konci intervalu nabíjení (U_{nab}) lze vyčíst, že hodnota roste od začátku nabíjení jen pozvolně z 2 V na 2,35 V. Až po dosažení nabití článku přibližně na 100 % dochází k prudkému nárůstu napětí z 2,35 V až na 2,74 V. S tím souvisí i nárůst teploty uvnitř článku. Tento nárůst souvisí s plynováním článku a nastartovaným kyslíkovým cyklem. Kyslíkový cyklus spotřebovává určitou část energie dodávanou do článku. Proto dochází ke snížení napětí na konci intervalu nabíjení (U_{nab}) přibližně o 0,12 V. Oproti tomu, když kyslíkový cyklus nastartovaný není. Během nabíjení stoupla teplota při tomto pulzním režimu až o 0,55 °C. Při vybíjení článku teplota v článku klesá, to je způsobeno jeho ochlazováním. V druhé polovině vybíjení dochází opět k nárůstu teploty o přibližně 0,15 °C. To je způsobeno zvětšováním vnitřního odporu článku a tedy růstu Joulova tepla. Vnitřní odpor vzrůstá díky vytvoření síranu olovnatého v aktivních hmotách elektrod.

Z průběhu kladného a záporného potenciálu při vybíjení vyplývá, že mírně limitující byla kladná elektroda, u níž dochází k větším změnám. Na kladné elektrodě se potenciál napětí na konci intervalu nabíjení ($U_{\text{potnab}+}$) a potenciál na konci intervalu stání ($U_{\text{pot}+}$) liší pouze minimálně. Zatímco na záporné elektrodě na konci intervalu nabíjení ($U_{\text{potnab}-}$) dochází ke konci nabíjení vlivem polarizace k výraznějšímu poklesu potenciálu.



Obr. 4.17: Průběh nabíjení článku pulzním režimem 6_6.

Kapacita článku

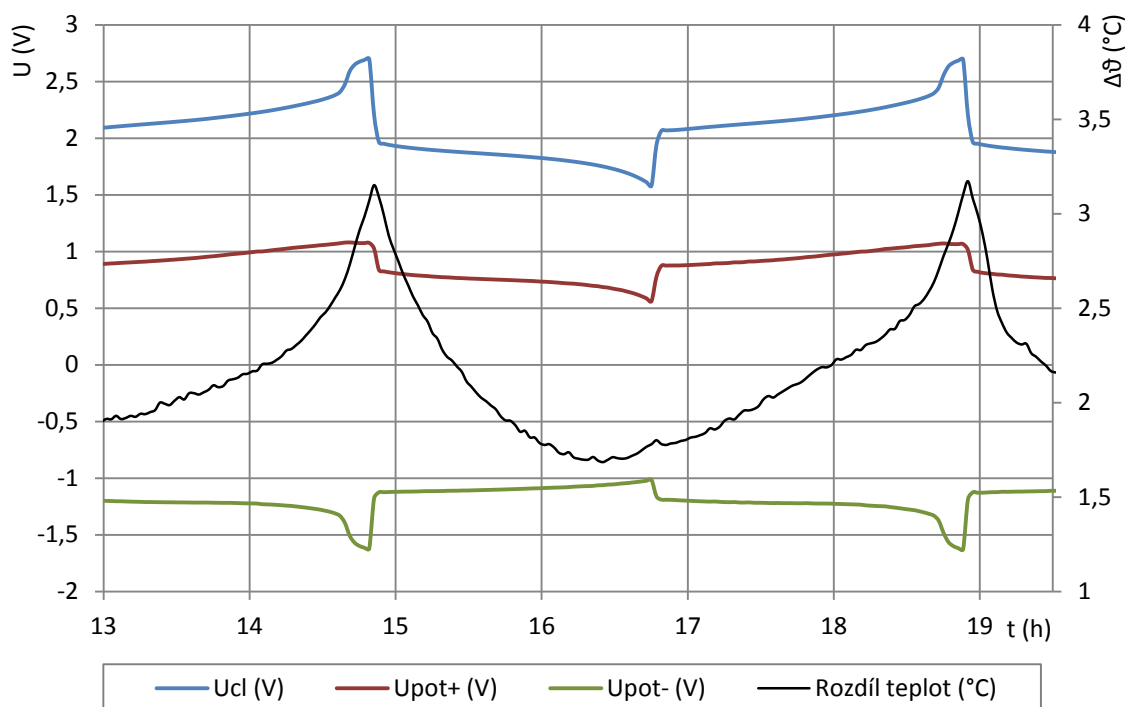
Kapacita článku byla před prvním nabíjecím cyklem 0,58 Ah a poté postupně klesá až na hodnotu 0,45 Ah. Kapacita článku byla vždy změřena na konci vybíjení. Její celkový úbytek po 25 nabíjecích cyklech byl 0,13 Ah. Tento pokles kapacity je poměrně malý, protože nastavený pulzní režim neumožňuje prudší plynování článku. Dochází tedy ke snížení spotřebovávané energie při nastartovaném kyslíkovém cyklu. Drobné výkyvy v kapacitě mohou být způsobeny změnami podmínek v laboratoři. Průběh kapacity na počtu cyklů v porovnání se všemi experimenty je vynesena na obr. 4.22.

4.12 Experiment 6 (Nabíjení konstantním proudem 0,3 A)

Na pracovišti bylo nastaveno nabíjení konstantním proudem. Tento režim je podobný režimu kondicionování, akorát není při nabíjení napětově omezen na hodnotu 2,45 V. Toto omezení zabrání plynování článku a tedy nárůstu teploty, ale výrazně prodlouží dobu nabíjení.

Nastavení režimu nabíjení konstantním proudem:

- vybíjecí proud – 0,3 A
- konečné napětí při vybíjení – 1,6 V
- nabíjecí proud – 0,3 A
- konec nabíjení po dosažení 110 % předchozí kapacity článku.



Obr. 4.18: Průběh nabíjení článku konstantním proudem 0,3 A.

Během experimentu jsou zaznamenávány průběhy napětí na článku (U_{cl}), potenciál kladné elektrody (U_{pot+}), potenciál záporné elektrody (U_{pot-}) a rozdíl teplot uvnitř článku a okolí. Jeden nabíjecí cyklus je vyneseno na obr. 4.18. Doba nabíjení byla přibližně 2,1 hodiny, což je výrazné snížení doby nabití oproti předchozím experimentům. Při vybíjení dochází k ochlazení článku, ale v poslední části vybíjení se zvyšuje vnitřní odpor díky vytváření síranu olovnatého v aktivních hmotách. Ovšem teplota v článku vzroste pouze o 0,1 °C. Při nabíjení stoupá teplota téměř lineárně, až do hodnoty napětí na článku 2,4 V. Poté dochází k prudkému nárůstu napětí, až na 2,76 V. Při tomto nárůstu napětí dochází k plynování a k nastartování kyslíkového cyklu. Napětí na článku (U_{cl}) při kyslíkovém cyklu pokleslo oproti napětí na článku, ve kterém kyslíkový cyklus nastartovaný není, přibližně o 0,13 V. Z toho vyplývá, že kyslíkový cyklus spotřebovává část energie dodávanou do článku. Změna teploty při nabíjení dosahuje hodnoty 1,5 °C.

Kapacita článku

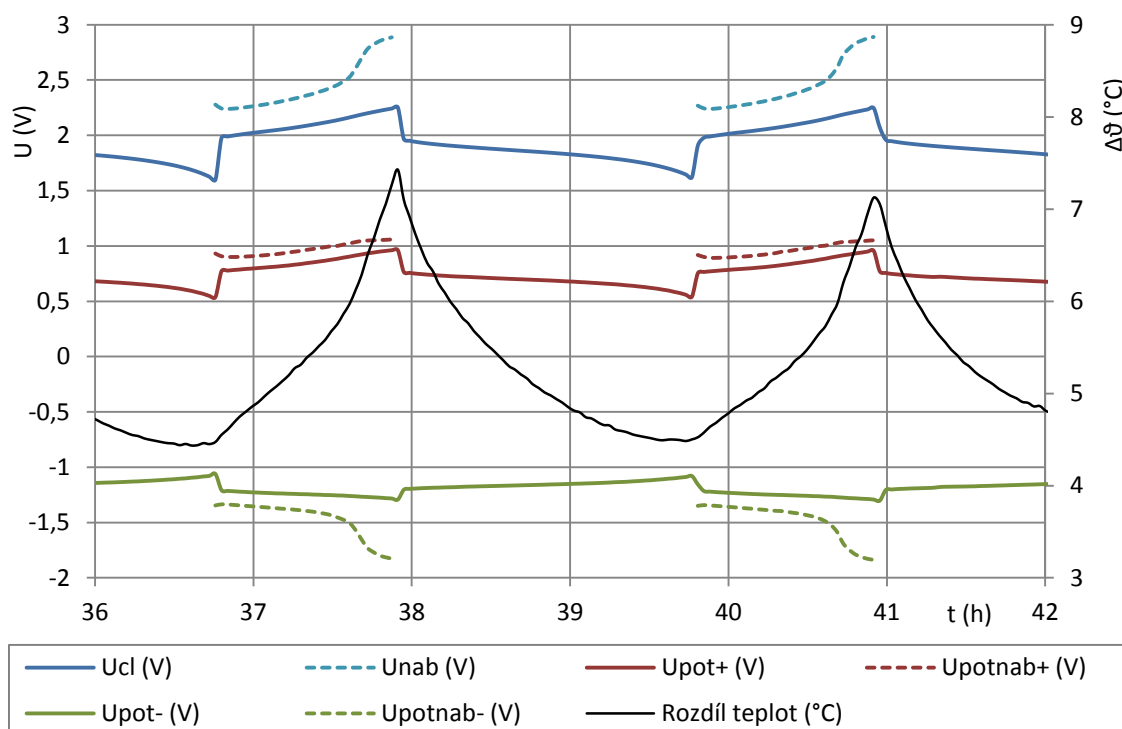
Před prvním nabíjecím cyklem byla kapacita 0,68 Ah. Kapacita během cyklování postupně klesá až na hodnotu 0,56 Ah. Kapacita článku byla vždy změřena na konci vybíjení. Její celkový úbytek po 12 nabíjecích cyklech byl 0,12 Ah. Tento pokles kapacity je poměrně značný, protože při nabíjení konstantním proudem dochází k prudšímu plynování článku. Drobné výkyvy v kapacitě mohou být způsobeny změnami podmínek v laboratoři. Závislost kapacity na počtu cyklů v porovnání se všemi experimenty je vyneseno na obr. 4.22.

4.13 Experiment 7 (Pulzní režim 6_2 nabíjení velkým proudem)

Po režimu nabíjení konstantním proudem byl na měřící stanici opět nastaven režim pulzního nabíjení. Tento experiment je téměř totožný s experimentem číslo 2. Jedinou změnou je zvýšení nabíjecího proudu z 0,3 A na hodnotu 1 A. Toto zvýšení výrazně zkrátí dobu nabíjení. Naopak dojde k nárůstu plynování, intenzity kyslíkového cyklu a ke zvýšení teploty.

Nastavení pulzního režimu:

- vybíjecí proud – 0,3 A
- konečné napětí při vybíjení – 1,6 V
- nabíjecí proud – 1 A
- doba nabíjení – 6 s
- doba stání – 2 s
- konec nabíjení po dosažení 110 % předchozí kapacity článku.



Obr. 4.19: Průběh nabíjení článku pulzním režimem 6_2 nabíjení velkým proudem.

Během experimentu byly zaznamenávány průběhy hodnot jako v případě prvního experimentu a vyneseny do obr. 4.19. Doba nabíjení tímto pulzním režimem byla přibližně 1,4 hodiny, což je značně kratší doba než u experimentu 2. To je dáno zvýšením nabíjecího proudu z 0,3 A na 1 A oproti experimentu 2 a také poklesem výchozí kapacity. Z průběhu napětí na článku na konci intervalu nabíjení (U_{ab}) lze vyčíst, že hodnota roste od začátku nabíjení z 2,24 V na 2,4 V pozvolna. Po dosažení nabití článku přibližně na 75 % dochází k prudkému nárůstu napětí z 2,4 V až na 2,9 V. S tím souvisí i nárůst teploty uvnitř článku. Tento nárůst souvisí s plynováním článku a nastartovaným kyslíkovým cyklem. Kyslíkový cyklus spotřebovává určitou část

energie dodávanou do článku. Proto dochází ke snížení napětí na konci intervalu nabíjení (U_{nab}) o 0,16 V oproti tomu když kyslíkový cyklus nastartovaný není. Pokles napětí je výraznější než u experimentu 2 z důvodu nabíjení větším proudem. Lze vidět, že nabíjení větším proudem má na nárůst intenzity kyslíkového cyklu zásadní vliv. Během nabíjení stoupla teplota při tomto pulzním režimu až o 3,2 °C. Při vybíjení článku teplota v článku klesá, to je způsobeno jeho ochlazováním.

Kapacita článku

Kapacita článku byla před prvním nabíjecím cyklem 0,69 Ah a poté postupně klesá až na hodnotu 0,54 Ah. Kapacita článku byla vždy změřena na konci vybíjení. Její celkový pokles po 13 nabíjecích cyklech byl 0,15 Ah. Tento pokles kapacity je poměrně velký, protože nastavený pulzní režim, kde je doba stání krátká umožňuje prudší plynování článku. Drobné výkyvy v kapacitě mohou být způsobeny změnami podmínek v laboratoři. Průběh kapacity na počtu cyklů v porovnání se všemi experimenty je vyneseno na obr. 4.22.

4.14 Experiment 8 (Pulzní režim 6_6 nabíjení velkým proudem)

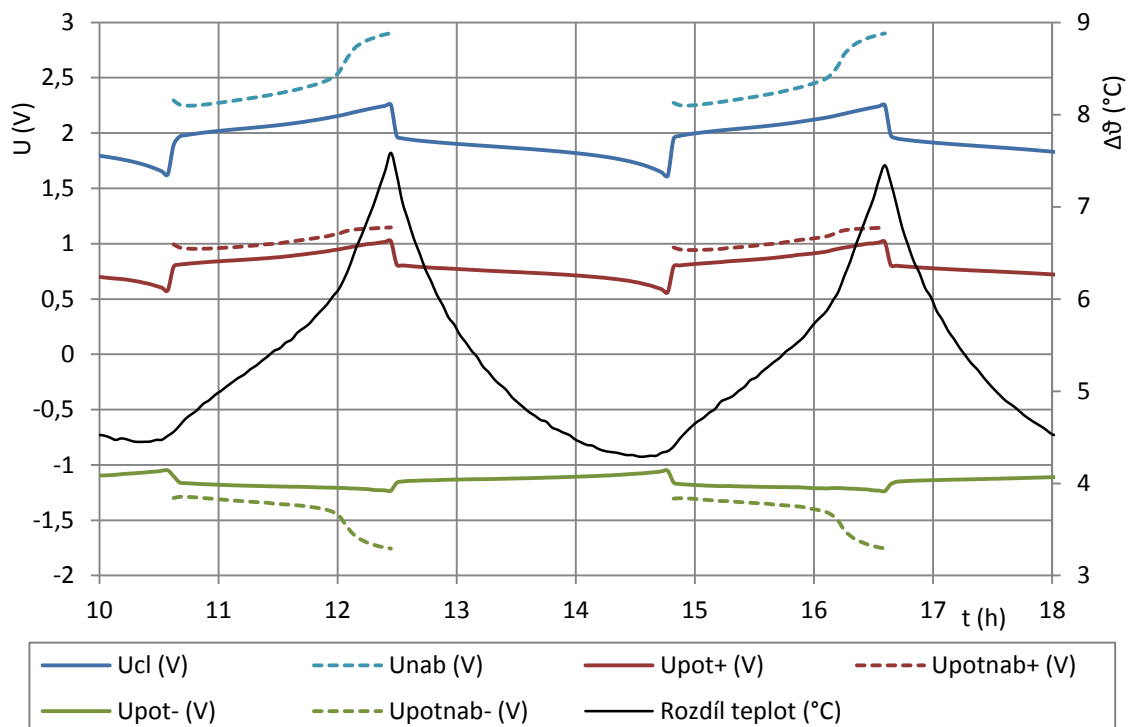
Na měřicí stanici byl opět nastaven režim pulzního nabíjení. Nastavení tohoto experimentu je podobné experimentu číslo 5. Jedinou změnou je zvýšení nabíjecího proudu z 0,3 A na hodnotu 1 A. Toto zvýšení výrazně zkrátí dobu nabíjení. Naopak dojde k nárůstu plynování, zvýšení teploty a nastartování kyslíkového cyklu.

Nastavení pulzního režimu:

- vybíjecí proud – 0,3 A
- konečné napětí při vybíjení – 1,6 V
- nabíjecí proud – 1 A
- doba nabíjení – 6 s
- doba stání – 6 s
- konec nabíjení po dosažení 110 % předchozí kapacity článku.

Během experimentu byly zaznamenávány průběhy hodnot jako v případě prvního experimentu a vyneseny do obr. 4.20. Doba nabíjení tímto pulzním režimem byla přibližně 1,7 hodiny, což je více než třikrát kratší doba než u experimentu 5. To je dáno zvýšením nabíjecího proudu z 0,3 A na 1 A oproti experimentu 5. Z průběhu napětí na článku na konci intervalu nabíjení (U_{nab}) lze vyčíst, že hodnota roste od začátku nabíjení z 2,3 V na 2,5 V pozvolna. Po dosažení nabití článku přibližně na 80 % dochází k prudkému nárůstu napětí z 2,5 V až na 2,9 V. S tím souvisí i nárůst teploty uvnitř článku. Tento nárůst souvisí s plynováním článku a nastartovaným kyslíkovým cyklem. Kyslíkový cyklus spotřebovává určitou část energie dodávanou do článku. Proto dochází ke snížení napětí na konci intervalu nabíjení (U_{nab}) o 0,16 V oproti tomu, když kyslíkový cyklus nastartovaný není. Pokles napětí je výraznější než u experimentu 5 z důvodu nabíjení větším proudem. Lze vidět, že nabíjení větším proudem má na nárůst intenzity kyslíkového cyklu zásadní vliv. Během nabíjení stoupla teplota při tomto pulzním režimu až o 3 °C. Tento nárůst teploty je menší než u předchozího experimentu z důvodu prodloužení doby stání při nabíjení. Při vybíjení článku teplota v článku klesá, to je způsobeno jeho ochlazováním.

Z průběhu kladného a záporného potenciálu vyplývá, že limitující byla kladná elektroda. Na kladné elektrodě potenciál napětí na konci intervalu nabíjení ($U_{\text{potnab+}}$) vzrostl pouze minimálně. Zatímco na záporné elektrodě na konci intervalu nabíjení ($U_{\text{potnab-}}$) dochází ke konci nabíjení vlivem polarizace k výraznějšímu poklesu potenciálu.



Obr. 4.20: Průběh nabíjení článku pulzním režimem 6_6 nabíjení velkým proudem.

Kapacita článku

Kapacita článku byla před prvním nabíjecím cyklem 0,7 Ah a poté postupně klesá až na hodnotu 0,59 Ah. Kapacita článku byla vždy změřena na konci vybíjení. Její celkový pokles po 11 nabíjecích cyklech byl 0,11 Ah. Tento pokles kapacity je menší než u předchozího experimentu a to z důvodu prodloužení doby stání. Drobné výkyvy v kapacitě mohou být způsobeny změnami podmínek v laboratoři. Průběh kapacity na počtu cyklů v porovnání se všemi experimenty je vyneseno na obr. 4.22.

4.15 Experiment 9 (Nabíjení konstantním proudem 1A)

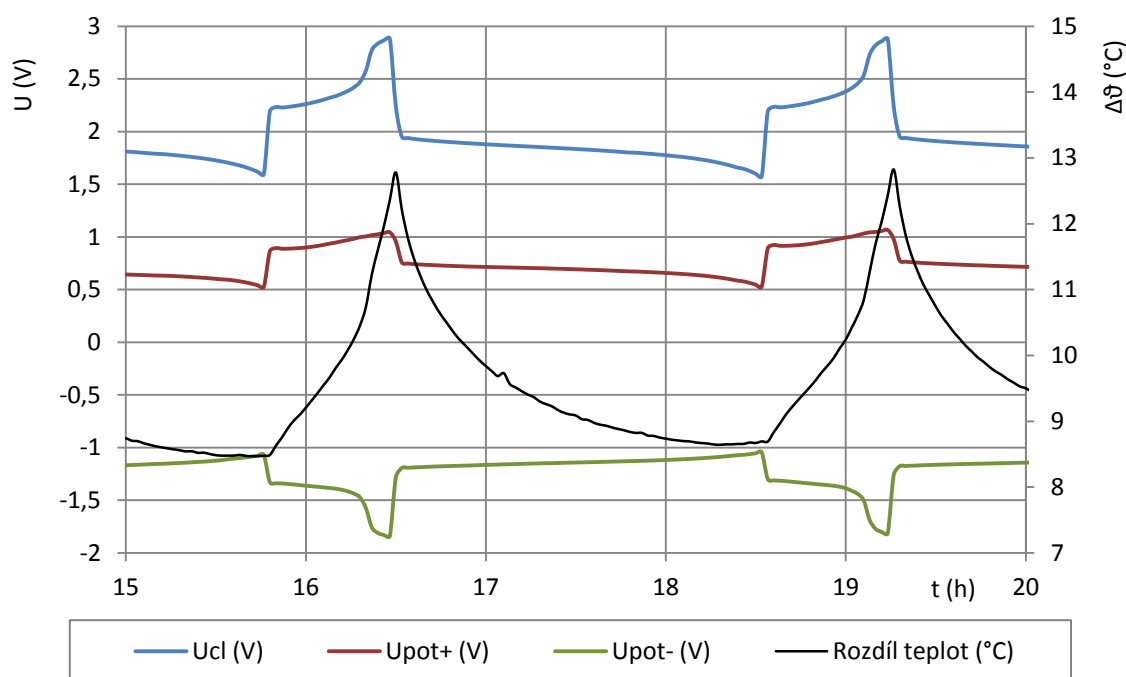
Posledním experimentem bylo nabíjení konstantním proudem. Tento experiment je podobný experimentu 6. Rozdíl je v použití vyššího nabíjecího proudu, který byl zvýšen z hodnoty 0,3 A na 1 A.

Nastavení režimu nabíjení konstantním proudem:

- vybíjecí proud – 0,3 A
- konečné napětí při vybíjení – 1,6 V
- nabíjecí proud – 1 A
- konec nabíjení po dosažení 110 % předchozí kapacity článku.

Během experimentu jsou zaznamenávány průběhy napětí na článku (U_{cl}), potenciál

kladné elektrody (U_{pot+}), potenciál záporné elektrody (U_{pot-}) a rozdíl teplot uvnitř článku a okolí. Jeden nabíjecí cyklus je vyneseno na obr. 4.21. Doba potřebná k nabití článku byla přibližně 0,7 hodiny, což je výrazné zkrácení doby nabití oproti experimentu 6 (nabíjení konstantním proudem 0,3 A). Lze vidět, že změnou nabíjecího proudu z 0,3 na 1 A je potřebná doba k nabití článku zkrácena na třetinu. Při vybíjení dochází k ochlazení článku, ale v poslední části vybíjení se zvyšuje vnitřní odpor díky vytváření síranu olovnatého v aktivních hmotách, ovšem v článku vzroste teplota pouze o 0,05 °C. Při nabíjení stoupá teplota téměř lineárně, až do hodnoty napětí na článku 2,45 V. Poté dochází k prudkému nárůstu napětí až na 2,88 V. Při tomto nárůstu napětí dochází k plynování a nastartování kyslíkového cyklu. Napětí na článku (U_{cl}) při kyslíkovém cyklu pokleslo oproti napětí na článku, ve kterém kyslíkový cyklus nastartovaný není, přibližně o 0,14 V. Z toho vyplývá, že kyslíkový cyklus spotřebuje část energie dodanou do článku. Zvýšení teploty uvnitř článku během nabíjení dosahuje hodnoty 4,2 °C.



Obr. 4.21: Průběh nabíjení článku konstantním proudem (1A).

Kapacita článku

Před prvním nabíjecím cyklem byla kapacita 0,66 Ah. Kapacita během cyklování postupně klesá až na hodnotu 0,61 Ah. Kapacita článku byla vždy změřena na konci vybíjení. Její celkový úbytek po 8 nabíjecích cyklech byl 0,05 Ah. Tento pokles kapacity je malý z důvodu, že bylo změřeno pouze 8 nabíjecích / vybíjecích cyklů. Dá se ale předpokládat, že pokles kapacity by byl ještě větší, než u experimentu 6 (nabíjení konstantním proudem 0,3 A), protože při tomto experimentu nabíjení konstantním proudem 1A dochází k prudkému plynování článku. Závislost kapacity na počtu cyklů v porovnání se všemi experimenty je vyneseno na obr. 4.22.

4.16 Vyhodnocení experimentů

Doba nabití článku

Jednotlivé doby nabíjení pro všechny režimy nabíjení jsou uvedeny v tab. 4.3. Uvedené délky nabití článku nemůžeme zcela přesně porovnat, jelikož se u jednotlivých experimentů měnila výchozí kapacita, která má na dobu nabití vliv. Ovšem potvrdil se předpoklad, že nejdéle nabíjení trvalo u režimu nabíjení konstantním proudem s napětovým omezením, které trvalo přibližně 22 hodin. Tento režim je zařazen mezi jednotlivé experimenty pro obnovení kapacity článku. U experimentů 1 až 6 probíhalo nabíjení proudem 0,3 A. K nejrychlejšímu nabití článku došlo režimem nabíjení konstantním proudem (experiment 6). Při tomto režimu však dochází ke značnému plynování a nárůstu teploty, proto je vhodné použít pulzní režim. U pulzního režimu podle předpokladu dochází se zkracováním doby stání k rychlejšímu nabití. Použití záporného pulzu má kladný vliv a dochází k mírnému urychlení nabíjení. U experimentů 7 a 8 byl nabíjecí proud zvolen na hodnotu 1 A. Lze vidět, že zvýšení proudu více jak trojnásobně při shodných režimech pulzního nabíjení má za následek trojnásobné snížení doby nabíjení. Nejrychlejšího nabití článku bylo dosaženo v experimentu 9. V tomto experimentu probíhá nabíjení konstantním proudem 1 A. Opět je vidět, že zvýšením nabíjecího proudu z 0,3 A na 1 A se zkrátí nabíjení o třetinu.

Tab. 4.3: Porovnání délky nabíjení pro jednotlivé nabíjecí režimy.

Nastavený režim nabíjení	Doba nabití (h)
Kondicionací režim (nabíjení konstantním proudem s napětovým omezením)	22
Pulzy 6_6 zaplavený stav (experiment 1)	8,4
Pulzy 6_2 (experiment 2)	6,3
Pulzní režim 6_2 se záporným vybíjecím pulzem (experiment 3)	5,9
Pulzní režim 6_6 se záporným vybíjecím pulzem (experiment 4)	6,4
Pulzní režim 6_6 (experiment 5)	5,2
Nabíjení konstantním proudem (experiment 6)	2,1
Pulzní režim 6_2 nabíjení velkým proudem (experiment 7)	1,4
Pulzní režim 6_6 nabíjení velkým proudem (experiment 8)	1,7
Nabíjení konstantním proudem 1A (experiment 9)	0,7

Změna teploty uvnitř článku

V tab. 4.4 jsou uvedeny jednotlivé změny teploty uvnitř článku pro všechny režimy nabíjení. U pulzních režimů, kde byl nabíjecí proud 0,3 A, dochází k nejmenšímu nárůstu teploty. Zkrácení doby stání má za následek mírné zvýšení teploty. Použití záporných vybíjecích pulzů u experimentu 3 a 4 nemá na změnu teploty žádný vliv. Při režimu nabíjení konstantním proudem dochází k většímu nárůstu teploty než při režimu cyklování, které má napětové omezení a zamezí tak vyššímu nárůstu teploty. K výraznějšímu zvýšení teploty však dochází u experimentu 7 a 8. Je to dáno zvýšením nabíjecího proudu z 0,3 a na 1 A. Toto zvýšení vyvolá velké plynování článku a tedy nárůst teploty. I zde se projevuje kratší interval stání výraznějším, ještě větším zvýšením teploty. K největšímu nárůstu teploty došlo u nabíjení konstantním proudem 1 A.

Tab. 4.4: Porovnání nárůstu teploty pro jednotlivé nabíjecí režimy.

Nastavený režim nabíjení	Změna teploty (°C)
Kondicionovací režim (nabíjení konstantním proudem s napěťovým omezením)	1,10
Pulzy 6_6 zaplavený stav (experiment 1)	0,45
Pulzy 6_2 (experiment 2)	0,85
Pulzní režim 6_2 se záporným vybíjecím pulzem (experiment 3)	0,85
Pulzní režim 6_6 se záporným vybíjecím pulzem (experiment 4)	0,55
Pulzní režim 6_6 (experiment 5)	0,55
Nabíjení konstantním proudem (experiment 6)	1,50
Pulzní režim 6_2 nabíjení velkým proudem (experiment 7)	3,20
Pulzní režim 6_6 nabíjení velkým proudem (experiment 8)	3,00
Nabíjení konstantním proudem 1A (experiment 9)	4,20

Porovnání poklesu kapacity

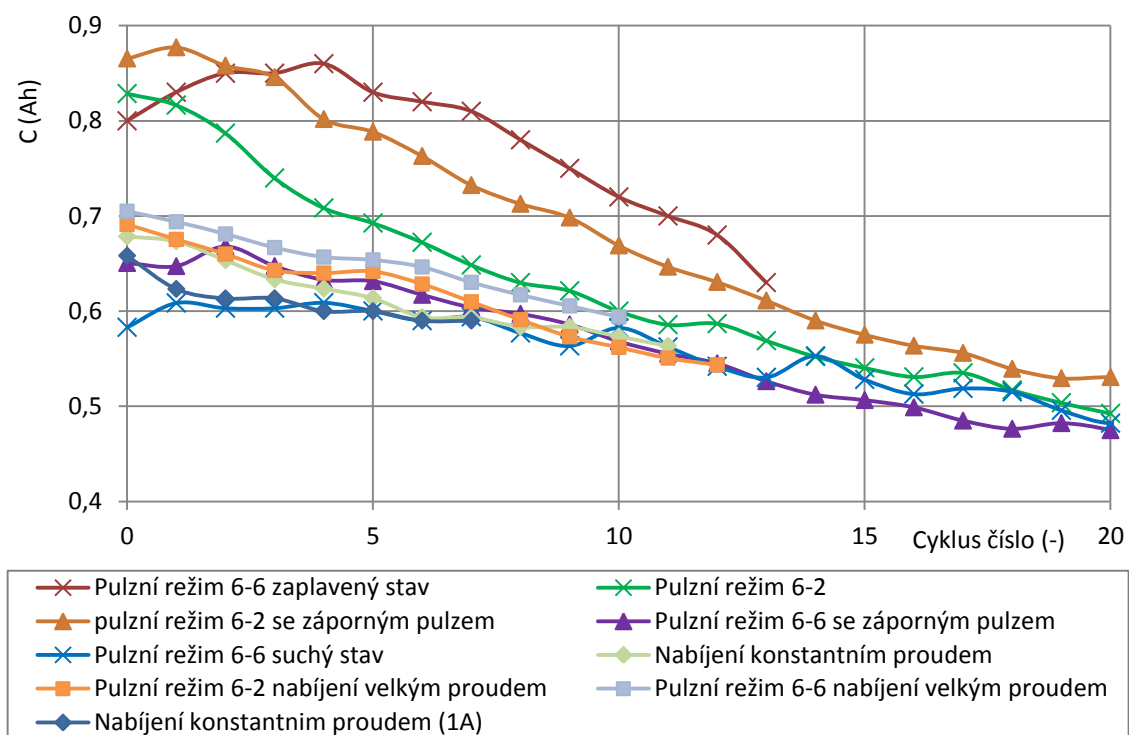
V tab. 4.5 je vypočítán pokles kapacity u každého experimentu z výchozí kapacity po deseti nabíjecích / vybíjecích cyklech. Použití více cyklů pro srovnání nebylo možné, protože u některých experimentů z časových důvodů nedošlo k delšímu měření. Jak z tabulky vyplývá, k nejmenším poklesům kapacity dochází u pulzního režimu 6 s nabíjením a 6 s stáním, a nabíjecím proudem 0,3 A. Při zkrácení délky stání naopak dochází k výraznému poklesu kapacity. Není proto vhodné při pulzním režimu neúměrně zkracovat dobu stání. Použití záporného vybíjecího pulzu u experimentu 3 a 4 má na pokles kapacity minimální vliv. Ani použití většího nabíjecího proudu u experimentu 7 a 8 neovlivní pokles kapacity. U experimentu 9 nedošlo ke změření ani deseti nabíjecích / vybíjecích cyklů, proto není pokles kapacity zapsán v tabulce. Pokles po 8 cyklech byl u tohoto experimentu 0,05 Ah. Lze tedy vidět, že ani u tohoto režimu nabíjení nemá zvýšení nabíjecího proudu na pokles kapacity zásadní vliv.

Tab. 4.5: Pokles kapacity po 10 nabíjecích cyklech pro jednotlivé nabíjecí režimy.

Nastavený režim nabíjení	Pokles kapacity (Ah)
Pulzy 6_6 zaplavený stav (experiment 1)	0,05
Pulzy 6_2 (experiment 2)	0,20
Pulzní režim 6_2 se záporným vybíjecím pulzem (experiment 3)	0,17
Pulzní režim 6_6 se záporným vybíjecím pulzem (experiment 4)	0,06
Pulzní režim 6_6 (experiment 5)	0,03
Nabíjení konstantním proudem (experiment 6)	0,10
Pulzní režim 6_2 nabíjení velkým proudem (experiment 7)	0,12
Pulzní režim 6_6 nabíjení velkým proudem (experiment 8)	0,09
Nabíjení konstantním proudem 1A (experiment 9)	-

Na obr. 4.22 jsou následně zobrazeny průběhy poklesu kapacity v závislosti na počtu nabíjecích cyklů. U některých experimentů je provedeno méně měření z časových důvodů. Ovšem pro základní porovnání poklesu kapacit je to dostačující. Z průběhů lze

jasně vidět, že pokles kapacity u pulzních režimů s nastavením 6 s nabíjení a 6 s stání je pomalejší než u ostatních režimů. Proto lze tyto režimy označit za nejvhodnější. Nemá tak význam zkracovat dobu stání, která má na článek spíše negativní vliv. Dochází sice ke zrychlení nabíjení, ale i ke zvýšení teploty a rychlejšímu poklesu kapacity.



Obr. 4.22: Průběh kapacity článku po všechny experimenty.

5 ZÁVĚR

Úkolem diplomové práce bylo seznámení se s problematikou olověných akumulátorů, problematikou tepelných dějů a možnosti nabíjení olověných akumulátorů s důrazem na pulzní nabíjení.

Teoretické části jsou věnovány první 3 kapitoly. V první kapitole je popsáno rozdělení, konstrukce a princip na jakém pracuje akumulátor se zaplavenými elektrodami a akumulátor pracující v režimu tzv. kyslíkového cyklu s možnými degradačními ději vznikající během používání akumulátoru. V další kapitole problematika tepelných dějů uvnitř akumulátoru. Teplo, které nejvíce ovlivňuje oteplování článku je Joulovo teplo. Nejvíce Jouleova tepla vzniká ke konci nabíjení a dále roste, pokud dojde k nastartování kyslíkového či vodíkového cyklu. V poslední teoretické kapitole jsou popsány možnosti nabíjení olověných akumulátorů. Nabíjení pulzním režimem vede ke snížení doby nabíjení oproti nabíjení konstantním napětím, může vést při správném nastavení ke snížení teplot uvnitř akumulátoru během nabíjení a v neposlední řadě má také pozitivní vliv na životnost akumulátoru.

V rámci praktické části byl vyroben experimentální článek. Tento článek bylo potřeba nejdříve naformovat. Během formování a při všech dalších experimentech byla zaznamenávána teplota uvnitř článku a teplota okolí. Po naformování byl zvolen režim náběhového cyklování tak, aby došlo k ustálení kapacity článku. Bylo provedeno celkem devět experimentů a jejich vyhodnocení tvoří hlavní část práce.

Prvním experimentem bylo pulzní nabíjení s dobou nabíjení 6 s a dobou stání 6 s. Nabíjení probíhalo proudem 0,3 A. Článek byl plně zalit elektrolytem a proto u něj nemohlo dojít k nastartování kyslíkového cyklu. Tento režim prokázal pozitivní vliv na kapacitu článku, která mírně vzrostla. Dalším pozitivem bylo snížení teploty uvnitř článku během pulzního režimu oproti režimu nabíjení konstantním proudem s napětíovým omezením (kondiciovací cykly). Největším pozitivem pulzního nabíjení je ovšem zkrácení nabíjecího cyklu. K plnému nabití článku došlo přibližně za 8,4 hodin. V porovnání s režimem kondiciovacích cyklů, kde k plnému nabití článku dojde přibližně za 22 hodin, je pulzní nabíjení výrazně rychlejší.

Při dalších experimentech byl z článku vypuštěn elektrolyt. Elektrolyt zůstal pouze vsáknut v separátoru ze skelných vláken a může tak snáze dojít k nastartování kyslíkového cyklu.

V experimentech 2 až 9 se podařilo kyslíkový cyklus nastartovat, to se projevuje snížením napětí na článku a nárůstem teploty při nabíjení. U experimentů 2 až 5, kde nabíjení probíhalo proudem 0,3 A, nedochází k výraznému nárůstu teploty. Vyšších teplot bylo naměřeno u experimentů se zkrácenou dobou stání při nabíjení, proto není úplně vhodné neúměrně dobu stání zkracovat. Při krátké době stání sice dosáhneme rychlejšího nabití, ale za cenu vyšší teploty a snížení kapacity článku. Použití záporných vybíjecích pulzů nemá na kyslíkový cyklus zásadní vliv.

U experimentů 7 a 8, kde je nastaven pulzní režim s nabíjecím proudem 1 A, dochází k výraznému zkrácení doby nabíjení článku, ale zároveň při nastartovaném kyslíkovém cyklu vývinu velkého množství tepla. Z toho důvodu není použití velkých proudů vhodné, protože může docházet k tepelným degradacím akumulátoru.

Nabíjení konstantním proudem (experiment 6 a 9) se ukázal jako nejrychlejší nabíjecí režim. Ovšem při nabíjení dochází k nejvyšším nárůstům teploty uvnitř článku ze všech experimentů. Proto je třeba dbát, aby při tomto režimu nabíjení nedocházelo

k přebíjení akumulátoru a nedocházelo tak ke snížení jeho životnosti.

Jak se ukázalo, k nastartování kyslíkového cyklu stačí i menší nabíjecí proud. Velikost nabíjecího proudu má poté vliv na jeho intenzitu.

Kyslíkový cyklus se dá považovat spíše za jev pozitivní, protože snižuje ke konci nabíjení napětí na článku a dochází tak k omezení plynování. Kyslíkového cyklu využívají bezúdržbové gelové a AGM akumulátory. Největším negativem nastartovaného kyslíkového cyklu je nárůst teploty uvnitř článku a jeho problematické odvádění do okolí. Nárůst teploty může vést ke snížení životnosti, ale i ke zničení akumulátoru. Z experimentů jasně vyplývá, že zvýšením nabíjecího proudu zásadně vzroste teplota, proto lze doporučit nabíjet akumulátor menším proudem.

LITERATURA

- [1] KŘIVÍK, Petr, Jiří VANĚK a Vítězslav NOVÁK. *Alternativní zdroje energie*. Skripta. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2006.
- [2] PŘIKRYL, Kamil. *Teplotní změny při pulzním nabíjení olověného akumulátoru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 74 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Křivík, Ph.D.
- [3] KADRŇKA, Petr. *Zkoumání teplotních změn olověného akumulátoru v režimu hybridních vozidel*. BRNO: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012. 59 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Křivík, Ph.D.
- [4] MARCONI. *Skoro vše o akumulátorech a nabíjení*. [online]. 2008 [cit. 2014-12-5]. Dostupné z: <http://www.motola.cz/UserFiles/Diskuzni_clanky/akumulatory.pdf>.
- [5] VONDRÁK, Michal. *Analýza teplotních dějů článku olověného akumulátoru v režimu kyslíkového cyklu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 53 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Křivík, Ph.D.
- [6] VLASÁK, Zdeněk. *Olověné automobilové akumulátory – konstrukce*. [online]. 2002 [cit. 2014-12-5]. Dostupné z: <http://www.zvlasak.net/baterie_s.pdf>.
- [7] HAMMERBAUER, Jiří. *Olověné akumulátory* [online]. [cit. 2014-12-10]. Dostupné z: <<http://canov.jergym.cz/elektro/clanky2/olov.pdf>>.
- [8] KOŘENEK, Jaroslav. *Akumulátory s elektrodami tvaru desek*. [online]. 2007 [cit. 2014-12-10]. Dostupné z: <<http://projektysipvz.gytool.cz/ProjektySIPVZ/Default.aspx?uid=845>>.
- [9] KANTOR, Pavel. *Pulzní nabíjení olověného akumulátoru využívající záporných proudových pulzů*. BRNO: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 50 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Křivík, Ph.D.
- [10] CENEK, Miroslav. *Akumulátory od principu k praxi*. Praha: FCC Public, 2003, 248 s. ISBN 80-865-3403-0.
- [11] KŘIVÍK, Petr. *Vliv kyslíkového cyklu na teplotu olověného akumulátoru*. [online]. 2012 [cit. 2014-12-5]. Dostupné z: <<http://www.elektrorevue.cz/file.php?id=200001119-54e8655e24>>.
- [12] ABRAHAM, Pavel. *Impedanční měření olověného akumulátoru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 109 s. Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.
- [13] TOŠER, Pavel. *Zkoumání teplotních změn vlastností olověného akumulátoru v režimu hybridních vozidel*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 56 s. Vedoucí diplomová práce doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.
- [14] BILKO, Radek. *Příčiny předčasné ztráty kapacity olověných akumulátorů pracujících v PSoC režimu hybridních elektrických vozidel*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 91 s. Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

C	Kapacita článku	(Ah)
d	Tlumočka materiálu	(m)
ΔS	Změna entropie reakce	(J mol ⁻¹ K ⁻¹)
ΔT	Rozdíl teploty v článku a okolí	(K)
ε	Emisní poměr	(-)
F	Faradayova konstanta	(A s mol ⁻¹)
I	Elektrický proud	(A)
η_+	Polarizace kladné elektrody	(V)
η_-	Polarizace záporné elektrody	(V)
λ	Měrná tepelná vodivost materiálu	(W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
n	Počet elektronů vyměněných během reakce	(-)
Q	Celkové teplo v akumulátoru	(V)
Q _J	Joulovo teplo	(J)
Q _R	Teplo vznikající vlivem elektrochemických reakcí	(J)
Q _Z	Teplo odváděné do okolního prostředí	(J)
Q _{ZR}	Ztráty tepla radiací	(J)
Q _{ZV}	Ztráty tepla vedením	(J)
R	Hodnota odporu	(Ω)
R _V	Vnitřní odpor článku	(Ω)
S	Plocha	(m ²)
σ	Stefan-Boltzmanova konstanta	(W m ⁻² K ⁻⁴)
t	čas	(s)
T	Teplota	(K)
U _{cl}	Napětí na článku	(V)
U _{nab}	Napětí na článku na konci intervalu nabíjení	(V)
U _{pot+}	Potenciál napětí na kladné elektrodě	(V)
U _{pot-}	Potenciál napětí na záporné elektrodě	(V)
U _{potnab+}	Potenciál kladné elektrody na konci intervalu nabíjení	(V)
U _{potnab-}	Potenciál záporné elektrody na konci intervalu nabíjení	(V)
U _R	Reverzibilní napětí reakce	(V)
U ₊	Aktuální potenciál kladné elektrody	(V)
U ₋	Aktuální potenciál záporné elektrody	(V)

U^0_+	Rovnovážný potenciál kladné elektrody	(V)
U^0_-	Rovnovážný potenciál zápornej elektrody	(V)

AGM	(Absorbent Glass Mat)
PCL	(Premature Capacity Loss)
PVC	(Polyvinylchlorid)
UPS	(Uninterruptible Power Supply)
TRA	(Thermal Runaway)
VRLA	(Valve Regulated Lead Acid)